



ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР



НАУКА
— 1727 —

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 4, 2024

К юбилею Игоря Владимировича Ломоносова 483

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

Структурный переход в сильнонеидеальных кулоновских кластерах
Д. И. Жуховицкий, Е. Е. Перевощиков 484

Гидродинамика системы гравитирующих зарядов и неустойчивость Джинса
С. А. Тригер 494

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Теплопроводность жидких сплавов системы Na–Pb
А. Ш. Агажанов, Р. Н. Абдуллаев, А. Р. Хайрулин, С. В. Станкус 500

Расчет фазовой диаграммы индия на основе законов подобия, связанных с линией единичного фактора сжимаемости
Е. М. Анфельбаум 505

Уравнение состояния сплава гафния и циркония при высоких давлениях и температурах в ударных волнах
Н. Н. Середкин, К. В. Хищенко 513

Влияние процессов закалки и отжига на высокотемпературные кинетические свойства сплавов NiV
В. И. Горбатов, А. Д. Ивлиев, В. Ф. Полев, А. А. Куриченко, А. Л. Смирнов 518

ТЕПЛОМАССОБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

Местное ускорение ламинарного потока и аномальная интенсификация теплообмена в канале с двумя рядами наклонных канавок
С. А. Исаев, Д. В. Никущенко, Н. И. Михеев, Н. С. Душин, О. О. Мильман, А. А. Ключ, Е. А. Осюк 524

Теплообмен на начальном гидродинамическом участке плоского канала с граничными условиями второго рода при ламинарном пульсирующем течении
Е. П. Валуева 536

Анализ RANS/ILES(i)-методом влияния турбулентности набегающего потока на течение в сверхзвуковом воздухозаборнике. Различные режимы работы воздухозаборника
А. С. Жигалкин, Д. А. Любимов 544

О некоторых особенностях осаждения одиночных капель на модель с полусферическим торцем при различных температурах
А. Ю. Вараксин, Н. В. Васильев, С. Н. Вавилов, Н. С. Зуб 558

Спектральная зависимость оптической плотности среды в УФ и видимой области при образовании сажи и полиароматических углеводородов при пиролизе углеводородов
А. В. Еремин, В. Н. Золотаренко, М. Р. Коршунова, Е. Ю. Михеева 563

Особенности тепло- и массообмена при горении гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ в спутном потоке аргона <i>Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина, Д. С. Васильев</i>	579
Тестирование современных моделей суррогатов авиационных топлив на экспериментальных данных по фракционной разгонке <i>А. М. Савельев, В. А. Савельева, С. А. Торохов, С. А. Щепин</i>	589

НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Современное состояние углеродной энергетики <i>Б. М. Смирнов</i>	610
Динамика генерации свободных носителей в кремнии с различным типом легирования при воздействии терагерцевых импульсов <i>А. В. Овчинников, О. В. Чефонов, А. В. Кудрявцев, Е. Д. Мишина, М. Б. Агранат</i>	625

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Подавление волн неустойчивости в стохастически возбужденной турбулентной низкоскоростной струе с использованием упреждающего управления <i>И.А. Моралев, А. Я. Котвицкий, О. П. Бычков</i>	632
Взаимодействие акустической волны с многослойной средой, содержащей слой вязкоупругой пузырьковой жидкости <i>Д. А. Губайдуллин, Ю. В. Федоров, Р. Р. Зарипов</i>	637

К ЮБИЛЕЮ ИГОРЯ ВЛАДИМИРОВИЧА ЛОМОНОСОВА



19 июля 2024 г. исполнилось 60 лет члену редколлегии журнала «Теплофизика высоких температур», член-корреспонденту РАН, доктору физико-математических наук, профессору Ломоносову Игорю Владимировичу.

В 1986 г. он закончил МФТИ. В 1989 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Полуэмпирические уравнения состояния конструкционных материалов при высоких плотностях энергии», в 2000 г. — докторскую по теме «Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах».

И.В. Ломоносов хорошо известен в России и за рубежом своими работами по термодинамике конденсированного состояния вещества и уравнениям состояния. Его основное достижение — разработка многофазных полуэмпирических широкодиапазонных уравнений состояния для более 20 металлов — до настоящего времени является непревзойденным. Построенные И.В. Ломоносовым уравнения состояния позволили впервые получить надежные данные о плавлении и испарении ряда металлов. Следует также отметить найденные Ломоносовым оценки параметров критических точек металлов, которые и сегодня являются ориентиром для всех исследователей околочитических состояний. Полуэмпирические уравнения состояния И.В. Ломоносова широко используются для моделирования высокоскоростного удара,

ударно-волновых экспериментов с конденсированным веществом, воздействия пучков электронов и тяжелых ионов на различные мишени, электрического взрыва проводников и лазерной абляции.

Игорь Владимирович принимает активное участие в организации экспериментальных исследований свойств веществ при высоких плотностях энергии. Он внес весомый вклад в изучение диэлектризации щелочных металлов под давлением, являлся одним из основателей коллаборации FAIR по изучению теплофизических свойств веществ под воздействием пучков тяжелых ионов на установке SIS18, занимался обновлением программы экспериментальных исследований на перспективной установке SIS100, являлся инициатором проведения экспериментов при рекордных давлениях с помощью маховских генераторов ударных волн.

Следует также отметить большую работу И.В. Ломоносова по систематизации экспериментов с ударными волнами, по результатам которой появился первый в России справочник отечественных ударно-волновых данных. Закономерным итогом этой деятельности явилось создание под его руководством активно используемой в России и за рубежом базы данных ударно-волновых экспериментов, доступной в сети Интернет с 1996 г.

С 2018 по 2024 гг. И.В. Ломоносов исполнял обязанности директора ИПХФ РАН (с 2022 г. ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Он является членом ряда диссертационных и ученых советов, председателем оргкомитета международных конференций «Уравнения состояния вещества» и «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество», членом Национального комитета по теплофизическим свойствам веществ и редакционных коллегий журналов «Теплофизика высоких температур» и «Matter and Radiation at Extremes». Под его руководством защищены шесть кандидатских диссертаций, он является автором более 150 публикаций.

В 2001 г. награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени.

Редколлегия и редакция журнала «Теплофизика высоких температур» поздравляют чл.-корр. РАН И.В. Ломоносова с юбилеем и желают ему дальнейших успехов и новых научных достижений!

УДК 533.9

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В СИЛЬНОНЕИДЕАЛЬНЫХ КУЛОНОВСКИХ КЛАСТЕРАХ

© 2024 г. Д. И. Жуховицкий*, Е. Е. Перевощикова

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 23.04.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Методом молекулярной динамики исследованы равновесные состояния кулоновских кластеров, содержащих до 5000 частиц, при высоких значениях кулоновского параметра неидеальности. Показано, что при числе частиц более 2000 в кулоновских кластерах появляется кристаллизованное ядро с доминирующей структурой ГПУ, которое плавится при величине параметра неидеальности, близкой к характерной для бесконечной однокомпонентной плазмы. В целом большой кластер представляет собой кристаллическое ядро, окруженное сферическими оболочками, число которых не зависит от полного числа частиц, но зависит от параметра неидеальности. Большая величина порога структурного перехода объясняется близостью потенциальных энергий кристаллической структуры и системы вложенных сферических оболочек. Фактор сжимаемости частиц, определенный как по вириалу сил, так и по энергии, оказывается близким к нулю в широком диапазоне чисел частиц, что позволяет экстраполировать этот результат к классической однокомпонентной плазме. Предложено объяснение данного результата, основанное на модели ячеек Вигнера–Зейтца.

DOI: 10.31857/S0040364424040012

ВВЕДЕНИЕ

Модель однокомпонентной плазмы (ОКП) является одной из наиболее широко используемых в физике сильнонеидеальной плазмы. Эта модель сводит реальную систему к набору массивных точечных зарядов одного сорта (частиц), движущихся на фоне равномерно распределенного компенсирующего заряда противоположного знака. Фундаментальные исследования свойств ОКП остаются актуальными на протяжении десятилетий, поэтому она является объектом исследования во многих работах (см., например, работы [1–4] и литературу в них). Многие астрофизические объекты связаны с экстремальными состояниями вещества. Внутренние области белых карликов можно приближенно представить как ОКП ядер, погруженных в почти однородное электронное желе [5, 6]. Состояние такой системы зависит от граничных условий, а описание ионов с помощью классической механики, как правило, невозможно.

Модель ограниченной ОКП, предполагающая, что компенсирующий заряд частиц фон

имеет форму сферы конечного размера, существенно расширяет список свойств ОКП. Такую модель также называют кулоновским кластером (КК), в англоязычной литературе используется также термин «Coulomb ball». В то время как классическая ОКП полностью определяется зарядом частиц и плотностью заряда компенсирующего фона, для определения КК требуется также задание радиуса компенсирующего фона. В безразмерных переменных все свойства ОКП являются функциями параметра кулоновской неидеальности Γ , а для КК появляется другой ключевой параметр — число частиц в системе N . Наличие сферической границы фона изменяет как термодинамические, так и кинетические свойства КК, включая равновесную структуру, температуру и сценарии плавления, фоновый спектр и др.

Интерес к исследованию КК продиктован важными приложениями в различных областях исследований. Среди них образование КК в газоразрядной комплексной плазме [7–11], где межчастичное взаимодействие не является чисто кулоновским из-за экранирования заряда частицы

окружающей плазмой. Таким образом, в пылевой плазме необходимо рассматривать как КК, так и юкавские кластеры. В эксперименте [8] впервые были обнаружены сферические трехмерные плазменные пылевые образования. В этом и последующих экспериментах исследовалась структура КК [9-12]. В частности, было установлено, что КК имеет структуру вложенных сферических оболочек. Это было подтверждено моделированием КК, выполненным аналитически и на основе моделирования методом молекулярной динамики (МД) [9-14]. Сравнение структуры относительно небольших кулоновских и юкавских кластеров не обнаруживает качественных различий. Это объясняется тем, что концентрация частиц в кулоновском кластере, как правило, гораздо выше, чем в обычной газоразрядной комплексной плазме, вследствие чего типичная длина экранирования там оказывается порядка или даже больше межчастичного расстояния.

Ограниченные системы ионов, локализованные в ловушках Пауля [15] или Пеннинга [16], также образуют КК. Результаты экспериментальных и теоретических исследований КК, образованных ионами, собраны в обзоре [16]. Эти результаты свидетельствуют о том, что, несмотря на то, что потенциальная яма ловушки существенно отличается от параболической, такие свойства кластера, как структура вложенных оболочек и ориентационная, преимущественно гексагональная, двумерная структура внутри каждой оболочки аналогичны наблюдаемым для КК в пылевой плазме. Отметим, что плавление ионного КК не изучалось.

Моделирование КК методом Монте-Карло с гиперсферическими граничными условиями было выполнено в работах [17, 18]. Моделирование [17] охватывало диапазон числа частиц вплоть до 51200 при низких параметрах неидеальности $0 \leq \Gamma \leq 1$. Область высоких значений $1 \leq \Gamma \leq 190$ рассматривалась в работе [18] для $N \leq 3200$. При этом были исследованы размерная зависимость и предел при $N \rightarrow \infty$ избыточной внутренней энергии КК. Примечательно, что эти работы демонстрируют другое применение КК для моделирования сплошной ОКП при достаточно больших N . К сожалению, ни структура кластера, ни фазовый переход в этих работах проанализированы не были.

Сильнонеидеальные крупные КК были исследованы в [19] при $N \leq 1000$. Оказалось, что даже при таком размере КК кристаллическое ядро в нем не образуется. Имеется лишь одна частица в центре КК (центральная частица), которая может отсутствовать для некоторых N в диапазонах, определяемых заполнением оболочек. В работе [19] исследовалось плавление КК

и было показано, что для КК, имеющего центральную частицу, плавление кластера представляет собой комбинацию 2D-плавления оболочек и 3D-плавления центральной частицы. Показано, что параметры кулоновской неидеальности, соответствующие двум типам плавления, не зависят от размера кластера. Оба фазовых перехода оказываются кроссоверами, имеющими большую ширину по Γ . Существенным результатом [19] был вывод о том, что модель ячеек Вигнера-Зейтца хорошо применима для данной системы и позволяет получить достаточно точные результаты.

Очевидно, что в пределе макроскопического КК при высоких Γ следует ожидать формирования его кристаллического ядра, которое могло бы продемонстрировать принципиальное существование термодинамического предела системы при $N \rightarrow \infty$. Действительно, говорить о термодинамическом пределе можно только в случае, когда доказано существование кристаллического ядра, которое является практически однородным и размер которого неограниченно растет при увеличении N , что превращает неоднородный КК, состоящий из оболочек при небольшом N , в почти однородную (вдали от поверхности) систему. Кроме того, о термодинамическом пределе можно говорить только в случае, если поверхность (граница) исследуемой системы не дает заметного вклада в термодинамические величины, либо надежно установлена зависимость последних от N , и доказано существование ее предела при $N \rightarrow \infty$. Отсутствие квазиоднородного ядра в КК даже при $N = 1000$ [19] означает, что термодинамический предел в [19] не был достигнут, следовательно, определение зависимости от N термодинамических свойств КК для оценки термодинамических свойств объемной ОКП было невозможно. В связи с этим возникает вопрос о структурном переходе в КК и соответствующей ему пороговой величине N . Нахождение этого порога позволило бы определить объемные свойства ОКП, такие как давление частиц или коэффициент сжимаемости. Определение таких свойств актуально в связи с действующей природой кулоновского потенциала, что требует применения различных методов суммирования вкладов отдельных взаимодействий в полную потенциальную энергию системы (например, усредненного по углам потенциала Эвальда [20]). На сегодняшний день разные методы моделирования ОКП дают различные, если не противоречивые, результаты [21].

В данной работе проводится МД-моделирование КК с компенсирующим фоном, ограниченным сферой. Таким образом, система в целом электронейтральна, а потенциал фона име-

ет конечную глубину. Предполагается, что система находится в равновесии, что обеспечивается применением термостата Ланжевена. Параметры моделирования выбираются так, чтобы соответствовать условиям экспериментов с КК в комплексной плазме.

Моделирование КК достаточно большого размера показывает, что искомое кристаллическое ядро образуется, а определение фактора сжимаемости частиц Z_c в такой системе приводит к значению, близкому к нулю и очень слабо чувствительному к N . Это позволяет сделать вывод о близком к нулю термодинамическом пределе Z_c , что подтверждается теоретической оценкой, основанной на модели ячеек Вигнера–Зейтца.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Рассмотрим систему N частиц с массой m и зарядом Ze , где e – элементарный заряд, на однородном фоне суммарного заряда $-ZNe$, ограниченном сферой радиуса R . Чтобы выявить универсальные свойства системы, введем базовые размерные параметры, такие как длина $r_s = RN^{-1/3}$, энергия $\varepsilon = Z^2 e^2 / r_s$ и время $\tau_0 = r_s (m \varepsilon)^{1/2}$. Очевидно, r_s совпадает с радиусом ячейки Вигнера–Зейтца $r_s = (3/4\pi n_z)^{1/3}$, где $n_z = 3N/4\pi R^3$ – средняя плотность числа частиц. Из определения ε следует, что параметр кулоновской неидеальности $\Gamma = \varepsilon / T$, где T – температура в энергетических единицах. Заметим, что τ_0^{-1} совпадает с частотой колебаний частицы в ячейке

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau_0} = \left(\frac{\Gamma T}{m r_s^2} \right)^{1/2} = \frac{\omega_L}{\sqrt{3}}, \quad (1)$$

где $\omega_L = (4\pi n_z Z^2 e^2 / m)^{1/2}$ – ленгмюровская частота. Тогда можно ввести безразмерные величины, которые будут использоваться в дальнейшем, путем замены времени $t \rightarrow t / \tau_0$, радиус-вектора i -й частицы $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i / r_s$ и силы, действующей на эту частицу, $\mathbf{f}_i \rightarrow (r_s / \varepsilon) \mathbf{f}_i = (\tau_0^2 / m r_s) \mathbf{f}_i$.

В системе координат, начало которой совпадает с центром ограничивающей КК сферы, уравнение движения частицы имеет вид

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_{Zi} + \mathbf{f}_{Bi} + \mathbf{f}_{Li}, \quad (2)$$

где

$$\mathbf{f}_{Zi} = \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{\xi_{ij}^3}$$

– сила межчастичного (парного) взаимодействия, $\xi_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$,

$$\mathbf{f}_{Bi} = \begin{cases} -\mathbf{r}_i, & r_i \leq R, \\ -N \frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3}, & r_i > R \end{cases} \quad (3)$$

– сила притяжения к фону,

$$\mathbf{f}_{Li} = -\gamma \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{f}_{sti}$$

– сила, действующая со стороны термостата Ланжевена. Здесь γ – коэффициент Ланжевена на трение частиц, \mathbf{f}_{sti} – случайная сила с гауссовским распределением такая, что

$$\langle f_{sti}^2 \rangle = \frac{2\gamma m^2 \langle v^2 \rangle}{\tau_{st}}, \quad (4)$$

где τ_{st} – время затухания автокорреляции гауссовского шума, которое в данном моделировании совпадает с шагом интегрирования по времени τ . Поскольку для введенных выше безразмерных величин $m = 1$ и $\langle v^2 \rangle = 3/\Gamma$, соотношение (4) можно записать в виде $\langle f_{sti}^2 \rangle = 6\gamma / \Gamma \tau_{st}$.

Сила притяжения частиц к фону или сила их взаимодействия с фоном присутствует во всех моделях обычной (сплошной) ОКП, однако там она не рассматривается отдельно в связи с дальнедействующим характером кулоновского взаимодействия и следующей из него расходимостью этой силы. Расходимость, как известно, устраняется рассмотрением суммы этой силы и силы отталкивания данной частицы от остальных. КК в этом смысле обладает преимуществом ввиду отсутствия такой расходимости, так что расчеты можно проводить «из первых принципов» с «чистым» кулоновским потенциалом, отдельно учитывая все виды взаимодействия в системе, что и отражено в уравнении движения частицы. При этом также отпадает необходимость использования процедуры Эвальда.

Отметим, что ограничение фона сферой радиуса R позволяет моделировать испарение кластера, отсутствующее для системы частиц в полевой ловушке. Однако в данной работе упор делается на исследование системы при больших параметрах неидеальности $190 \leq \Gamma \leq 500$. В этих условиях за все время моделирования ни одна частица не выходит за границу КК, т.е. $r_i < R$, и сила (3) сводится просто к $\mathbf{f}_{Bi} = -\mathbf{r}_i$.

При моделировании использовались значения параметров, типичные для комплексной плазмы газового разряда низкого давления в аргоне. Для условий эксперимента [22, 23] (давление газа – 11 Па, радиус частицы – 1.7 мкм, $r_s = 136$ мкм, $\Gamma = 220$, кинетическая температура частицы $T = 3.1$ эВ) из формулы Эпштейна [24] и (1) следует, что $\gamma \approx 38$ Гц и $\omega_0 \approx 440$ с⁻¹, т.е. в безразмерной форме $\gamma \approx 0.09$. Шаг интегрирования по времени τ был взят равным 0.01; проверялось, что результаты моделирования не чувствительны к варьированию γ и τ .

МД-моделирование проводилось с использованием программного пакета LAMMPS [25]. Сначала кластер, содержащий N частиц, иници-

ализировался в виде ГПУ-решетки, ограниченной сферой радиуса R , причем параметр решетки подбирался так, чтобы минимизировать время релаксации системы частиц. Центр масс кластера совпадал с центром ограничивающей сферы. Затем запускался расчет, и параметры системы фиксировались каждые 10^4 шагов по времени, причем полное время для каждого запуска составляло 10^7 шагов. Исследование зависимости энергии и давления от времени показало, что за время от 0 до 6×10^6 шагов происходит релаксация системы к равновесному состоянию. В оставшееся время от 6×10^6 до 10^7 шагов в зависимостях этих величин не наблюдалось никаких трендов, система считалась равновесной, и сохраненные значения параметров использовались для дальнейшего анализа.

ФОРМИРОВАНИЕ И ПЛАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДРА

Для исследования внутренней структуры КК используем методы радиальных функций распределения частиц и кристаллографического анализа. Последний позволяет как наблюдать визуально кристаллические структуры, так и получать для них статистическую информацию. Радиальные функции распределения (РФР) КК в безразмерных переменных

$$f(r) = \frac{1}{3r^2} \frac{dN_r}{dr},$$

где N_r – число частиц внутри сферы радиуса r , представлены на рис.1. Сравнение РФР для $N = 400$ и 2400 при $\Gamma = 500$ на рис.1а выявляет их различие: при $N = 400$ видны острые пики, характерные для структуры вложенных сферических оболочек [19], а при $N = 2400$ второй и третий пики сильно уширены и имеют сложную форму, что характерно для кристаллической структуры, например, типа ГПУ. Для более крупного КК при том же значении Γ (рис. 1б) отличие РФР от случая вложенных оболочек еще более заметно: здесь сложную структуру имеют пики со второго по шестой. Это свидетельствует о том, что структура КК представляет собой кристаллическое ядро достаточно большого размера, окруженное поверхностным слоем из пяти сферических оболочек. Таким образом, при увеличении N при фиксированном Γ происходит качественное изменение структуры КК от системы вложенных оболочек до квазиоднородного кристаллического ядра, окруженного поверхностным слоем нескольких оболочек. Такой переход можно назвать размерным структурным переходом в КК.

Следует отметить, что при приближении к сферической границе КК высота пиков РФР уве-

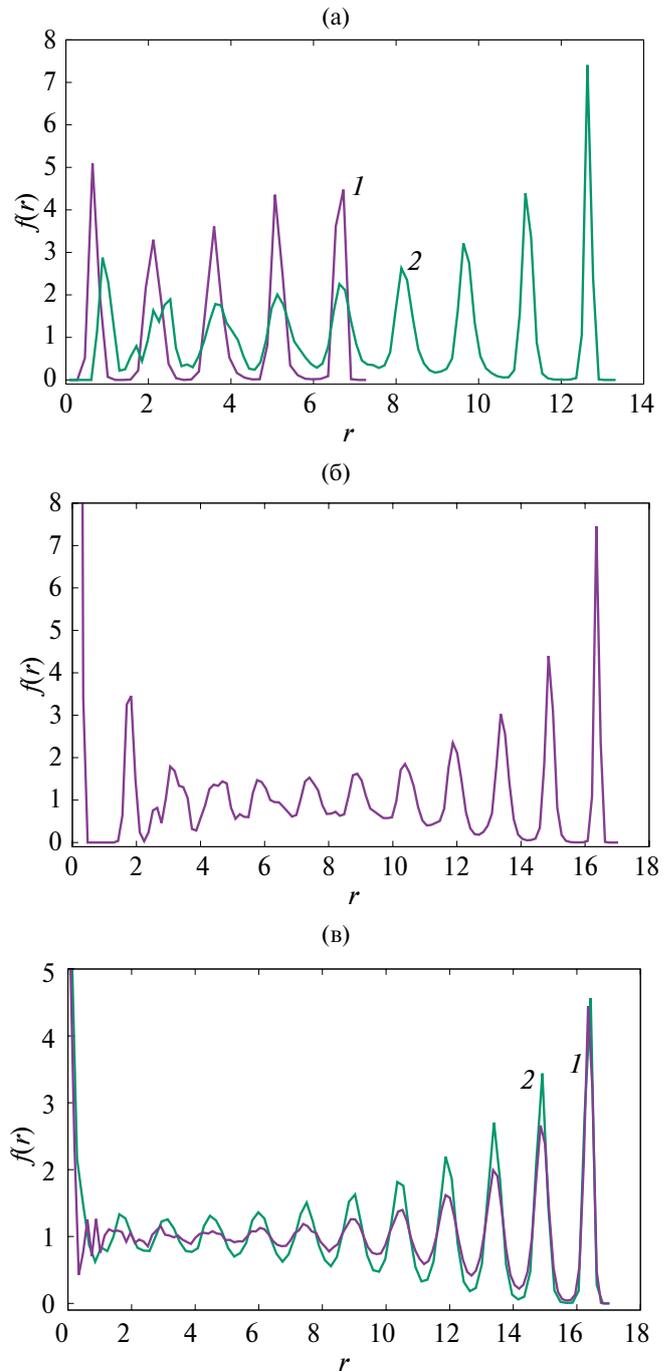


Рис. 1. Радиальные функции распределения частиц в КК при различных N и Γ : (а) – $\Gamma = 500$, 1 – $N = 400$, 2 – 2400 ; (б) – $\Gamma = 500$, $N = 5000$; (в) – $N = 5000$, 1 – $\Gamma = 150$, 2 – 210 .

личивается с расстоянием, а их ширина уменьшается приблизительно обратно пропорционально высоте максимумов. Поскольку плотность частиц в КК можно с неплохой точностью считать постоянной, это означает, что усиление влияния границы фона КК при увеличении r приводит к повышению упорядоченности частиц в радиальном

направлении, т.е. к уменьшению характерной амплитуды их колебаний в этом направлении. Вместе с тем в кристаллизованном ядре вблизи центра КК РФР имеет характерный для сплошной конденсированной среды вид с понижением высот максимумов при увеличении r ($r < 6$, рис. 1б). В соответствии со стандартной нормировкой, РФР в этой области колеблется около единицы. Заметим также, что в силу ограниченности пространственной области, занимаемой частицами, на границе КК $f(r)$ обращается в ноль, а не выходит на единицу.

Если в результате размерного структурного перехода в кластере формируется кристаллическое ядро, оно должно плавиться при достаточно малом Γ . Процесс плавления иллюстрируется на рис. 1в: при $\Gamma = 210$ РФР содержит три уширенных пика неправильной формы, со второго по четвертый (заметим, что при падении Γ размер ядра уменьшается, а толщина поверхностного слоя, соответственно, увеличивается, см. обсуждение ниже). При $\Gamma = 150$ эти пики практически отсутствуют, что говорит о наличии флюида, сходного с жидкостью. Интересно, что плавление происходит в окрестности значения $\Gamma \approx 180$, которое считается характерным для плавления бесконечной ОКП [2, 3].

Метод структурной идентификации системы, реализованный в модуле `mdaru` языка программирования Python [26, 27], позволяет для каждой частицы установить ее принадлежность (если таковая имеется) к кристаллической решетке или кристаллиту типа ГПУ, ОЦК или ГЦК. Результаты такого анализа представлены на рис. 2. На рис. 2а видно кристаллическое ядро и то, что значительная часть образующих его частиц принадлежит структуре ГПУ (на этом рисунке частицы, идентифицированные как принадлежащие к другим структурам, не показаны). Также видно, что использованный метод не свободен от артефактов: кристаллизованные частицы ошибочно определяются в областях сферических оболочек, хотя число артефактов относительно невелико. Заметим, что объективно первая сферическая оболочка, окружающая центральную частицу в КК небольшого размера и содержащая 12 частиц, принципиально неотличима от кристаллита структуры ГПУ. Упорядоченная решетка ГПУ хорошо видна на срезе ядра (рис. 2б), видны также вкрапления кристаллитов другой структуры.

Статистическая информация о долях частиц, кристаллизованных в различных структурах, была получена тем же методом. Она представлена на рис. 3. Из рис. 3в видно, что при $\Gamma = 500$ кристаллическое ядро появляется при $N > 2000$; при более низких N заметен фон обсуждавшихся выше артефактов. Из этого рисунка также вид-

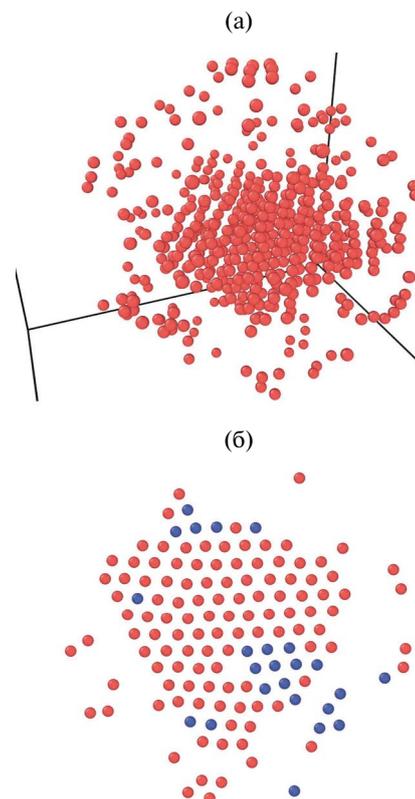


Рис. 2. Снимки кристаллического ядра КК (а) и его среза (б) с толщиной, равной межчастичному расстоянию при $N = 5000$, $\Gamma = 500$; красные кружки обозначают принадлежность частицы к структуре ГПУ, синие – к ОЦК.

но, что структурный переход при увеличении размера КК очень растянут по размеру КК и носит характер кроссовера. Плавление КК иллюстрируется рис. 3а и 3б, из которых видно, что при $\Gamma = 150$ кристаллизованные частицы практически полностью отсутствуют, а при $\Gamma = 210$ их доля уже заметна.

Таким образом, из результатов МД-моделирования следует, что достаточно большой КК представляет собой кристаллическое ядро с доминирующей структурой ГПУ, окруженное поверхностным слоем, состоящим из нескольких сферических оболочек. Число частиц, образующих сферические оболочки, может быть оценено с помощью двухпараметрической модели (ДПМ) [28]. Несмотря на то, что данная модель была предложена для описания «горячих» малых кластеров с короткодействующим потенциалом межчастичного взаимодействия, которые, вообще говоря, представляют собой фрактальные объекты, она оказывается применимой также и для КК. Модель предполагает, что кластер, образованный более чем $(\lambda^2/2)(\lambda + 2\delta)$ частицами, представляет собой ядро, окруженное поверх-

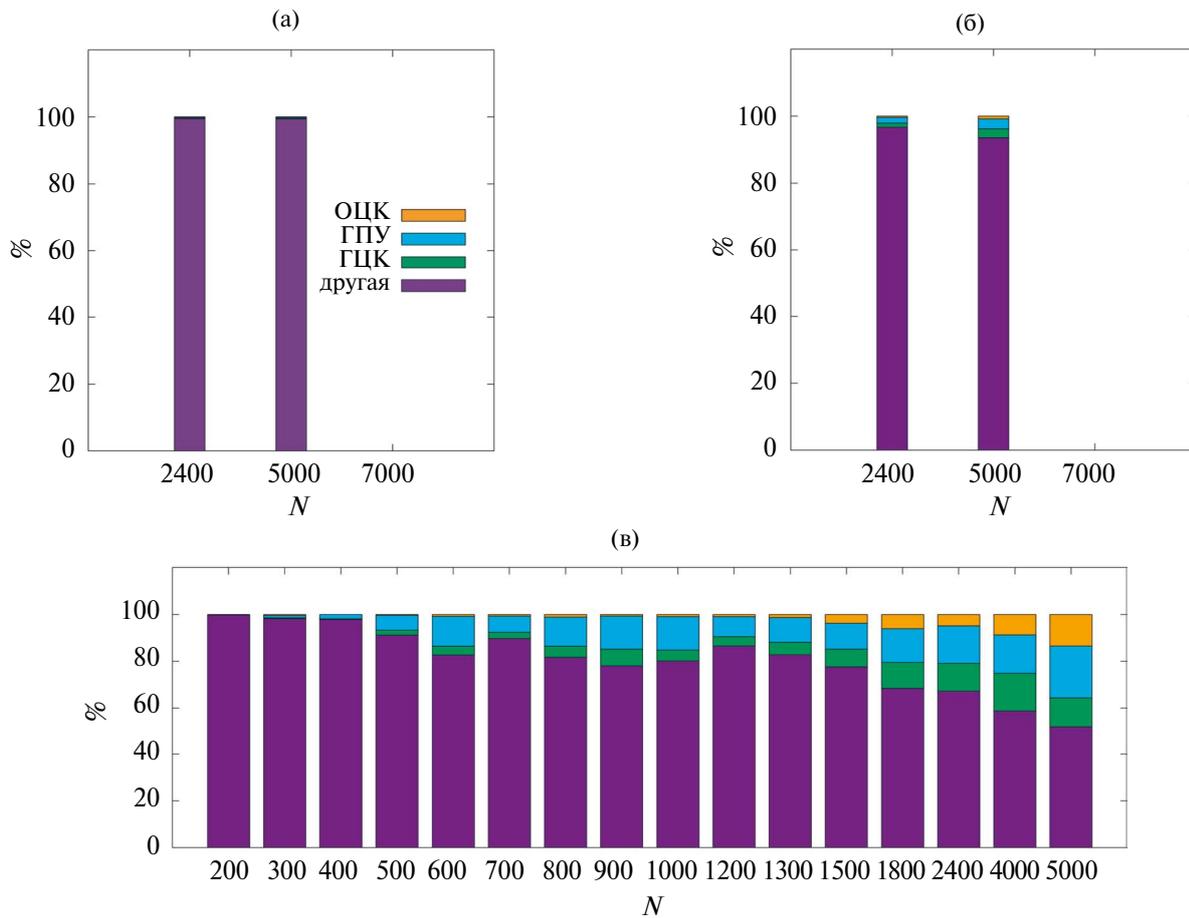


Рис. 3. Доли частиц, принадлежащих к различным структурам, как функции числа частиц при $\Gamma = 150$ (а), 210 (б) и 500 (в).

ностным слоем толщиной λr_s . Согласно ДПМ, эта толщина не зависит от N , но может зависеть от температуры. Здесь первый безразмерный параметр λ определяет толщину поверхностного слоя, а второй δ задает отношение средних плотностей частиц в поверхностном слое и ядре $\delta/\lambda + 1/2$.

Обозначая число частиц в ядре через N_{cr} , запишем [28]

$$N = \left(\frac{\lambda}{2} + \delta \right) \left(3N_{cr}^{2/3} + 3\lambda N_{cr}^{1/3} + \lambda^2 \right) + N_{cr}. \quad (5)$$

Особенность кулоновских кластеров состоит в том, что плотность частиц в оболочках (т.е. в поверхностном слое) практически не отличается от плотности в кристаллическом ядре. Следовательно, для них $\delta/\lambda + 1/2 = 1$, откуда $\delta = \lambda/2$. При этом соотношение (5) сводится к

$$N = 3\lambda N_{cr}^{2/3} + 3\lambda^2 N_{cr}^{1/3} + \lambda^3 + N_{cr}, \quad (6)$$

которое при заданных N и λ является трансцендентным уравнением относительно N_{cr} , а параметр λ выбирается из условия наилучшего соответствия результатам МД-моделирования

для данного Γ . Из (6) видно, что ядро появляется при $N > \lambda^3$. Результаты решения уравнения (6) для $\lambda = 9.84$ при $\Gamma = 210$ и $\lambda = 4.0$ при $\Gamma = 500$ показаны на рис. 4, который демонстрирует удовлетворительное согласие анализа результатов МД-моделирования по методике [26, 27] и ДПМ.

Физическую причину «затягивания» структурного перехода, приводящего к образованию кристаллического ядра, в область больших N можно выяснить, сравнив размерную зависимость потенциальной энергии реального КК и образованного из решетки со структурой ГПУ, т.е. кластера, получаемого при инициализации. Инициализация проводилась процедурой программного пакета LAMMPS [25], которая обеспечивает конфигурацию с полной потенциальной энергией, близкой к минимальной для данной конфигурации. Этого было достаточно, чтобы в дальнейшем система быстро релаксировала к равновесному состоянию с другой структурой и еще меньшей потенциальной энергией. Однако, поскольку, как следует из рис. 5, потенциальные энергии первоначальной

чальной и равновесной структур оказываются очень близкими, необходимо найти минимальную полную энергию U_0 оптимального состояния системы со структурой ГПУ, отличающуюся от энергии исходного состояния после инициализации КК.

Оптимальное состояние можно получить из исходного, умножая координаты всех частиц на некоторый множитель κ , близкий к единице. Тогда

$$U_0 = V_0 \kappa^{-1} + W_0 \kappa^2,$$

где V_0 – энергия парного взаимодействия частиц, а W_0 – энергия их взаимодействия с фоном в исходном состоянии. Условие оптимума записывается в виде $dU_0/d\kappa = 0$, откуда получим

$$\kappa = \left(\frac{V_0}{2W_0} \right)^{1/3}$$

и, следовательно,

$$U_0 = \frac{3}{2^{2/3}} V_0^{2/3} W_0^{1/3}. \quad (7)$$

Величина (7) использовалась при построении рис. 5, на котором представлена относительная разность между U_0 и средней потенциальной энергией КК в равновесном состоянии $\langle U \rangle$ (энергия образования КК). Видно, что если пренебречь оболочечными эффектами, которые практически исчезают при $N > 2000$, то относительная разность энергий $1 - \langle U \rangle / U_0$ зависит от N обратно пропорционально, что означает пропорциональность R^{-3} . Таким образом, различие в энергиях ГПУ-решетки и реального КК проявляется лишь в четвертом порядке в разложении потенциальной энергии по обратным степеням радиуса КК, где третий порядок соответствует поправке на кривизну поверхности кластера. На рис. 5 заметна также малость энергий образования КК. Таким образом, «затягивание» структурного перехода в КК объясняется близостью потенциальных энергий, соответствующих различным структурным состояниям КК. Судя по рис. 5, для любого N должно выполняться условие $\langle U \rangle < U_0$. Это означает, что структура КК в виде кристаллического ядра, окруженного сферическими оболочками, является энергетически более выгодной по сравнению как с решеткой hcp, так и с системой вложенных сферических оболочек. Заметим, что, хотя $1 - \langle U \rangle / U_0 \ll 1$, значения кулоновской энергии КК относительно велики. Так, при $\Gamma = 500$ и $N = 1000$ полная кулоновская энергия КК равна $8.712 \times 10^4 \epsilon$, из которой суммарная энергия межчастичного взаимодействия составляет $5.807 \times 10^4 \epsilon$, а для $N = 5000$ данные величины равны $1.313 \times 10^6 \epsilon$ и $8.753 \times 10^5 \epsilon$ соответственно.

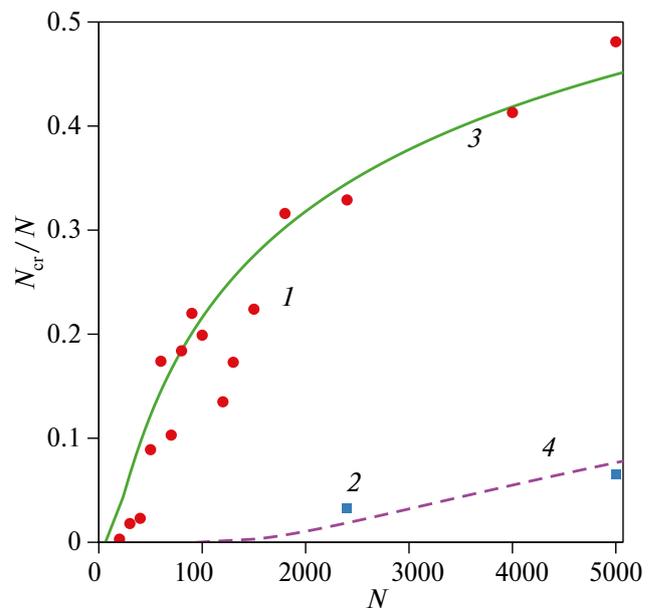


Рис. 4. Зависимость доли кристаллизованных частиц от размера кластера: 1, 2 – МД-моделирование при $\Gamma = 150$ и 210 соответственно; 3, 4 – расчет по ДПМ при $\Gamma = 500$ и 210 соответственно.

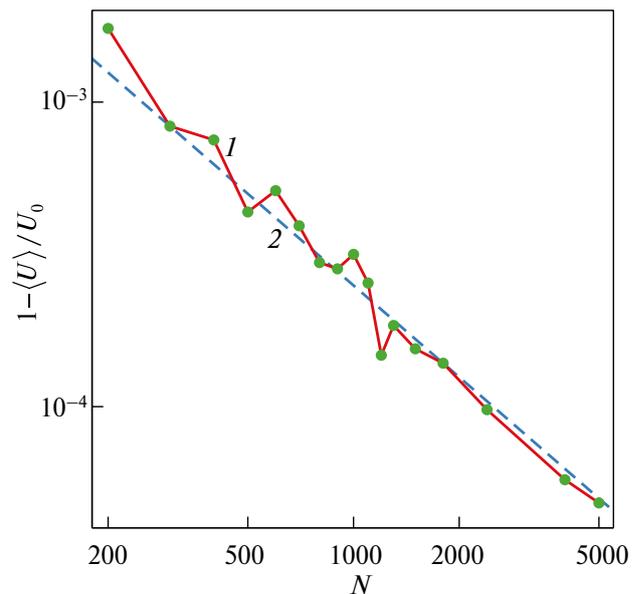


Рис. 5. Размерная зависимость энергии образования КК: 1 – результаты МД-моделирования с учетом (7), 2 – их аппроксимация функцией $0.25N^{-1}$.

ФАКТОР СЖИМАЕМОСТИ СИЛЬНОНЕИДЕАЛЬНОГО КУЛОНОВСКОГО КЛАСТЕРА

Наличие кристаллического ядра КК и постоянная при заданном Γ толщина поверхностных сферических слоев делает КК системой, подходящей для исследования бесконечной (сплош-

ной) ОКП при условии выявления размерной зависимости исследуемых величин. Напомним, что, в отличие от классической ОКП, при моделировании ограниченной ОКП, т.е. КК, не требуются специальные формулы для суммирования потенциала фона и межчастичного потенциала. В этом смысле использование КК является методом «из первых принципов».

В данном разделе исследуется давление частиц в КК, которое удобно представить в виде их фактора сжимаемости. Давление частиц p можно определить с помощью вириала сил:

$$p = \frac{N}{V} \left(T + \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i \rangle \right), \quad (8)$$

где V – объем системы, \mathbf{r}_i и \mathbf{f}_i – радиус-вектор i -й частицы и действующая на нее сила соответственно, а угловые скобки означают усреднение по времени. Тогда с учетом $T = 1/\Gamma$ можно определить фактор сжимаемости из соотношения

$$Z_c = \frac{pV}{NT} = 1 + \frac{\Gamma}{3N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i \rangle. \quad (9)$$

Согласно результатам работы [19], ячеечная модель Вигнера–Зейтца хорошо применима для КК. В рамках этой модели взаимодействие каждой частицы с остальными и компенсирующим фоном сводится к взаимодействию с компенсирующим фоном ячейки, в которой находится данная частица. Такое взаимодействие описывается силой

$$\mathbf{f} = -\mathbf{r}, \quad (10)$$

что позволяет переписать (8) в виде

$$p = \frac{N}{V} \left(T + \frac{\langle \mathbf{r} \mathbf{f} \rangle}{3} \right). \quad (11)$$

Поскольку все ячейки эквивалентны, в (10), (11), и далее индекс i опускаем. Напомним, что все уравнения записываем в безразмерных переменных.

Рассмотрим величину $\langle \mathbf{r} \mathbf{v} \rangle$. Имеем

$$\langle \mathbf{r} \mathbf{v} \rangle = \left\langle \mathbf{r} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = 0, \quad (12)$$

поскольку $\langle r^2 \rangle = \text{const}$ в состоянии равновесия. Усреднение $\langle \mathbf{r} \mathbf{a} \rangle$, где \mathbf{a} – ускорение частицы, с учетом (12) дает

$$\langle \mathbf{r} \mathbf{a} \rangle = \left\langle \mathbf{r} \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \mathbf{v} \rangle - \langle v^2 \rangle = -\langle v^2 \rangle. \quad (13)$$

Усредняя уравнение движения $\mathbf{a} = \mathbf{f}$, умноженное на \mathbf{r} скалярно, с учетом (10) и (13) получим

$$\langle \mathbf{r} \mathbf{f} \rangle = -\langle v^2 \rangle = -3T. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (11), найдем, что фактор сжимаемости для частиц тождественно обращается в ноль:

$$Z_c = \frac{pV}{NT} \equiv 0. \quad (15)$$

Результат (15) получен в пренебрежении силой \mathbf{f}_L , описывающей взаимодействие частицы с термостатом. Для учета ее влияния на вириал силы (14) запишем уравнение движения частицы с учетом этой силы:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \gamma \mathbf{v} = \mathbf{f} + \mathbf{f}_{st}. \quad (16)$$

Умножая обе части (16) на \mathbf{r} скалярно с учетом (10), (12) и (13), получим [19]

$$\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{f}_{st} \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{f}_L \rangle = \langle r^2 \rangle - \langle v^2 \rangle. \quad (17)$$

В состоянии равновесия для частицы в параболической потенциальной яме $\langle r^2 \rangle = \langle v^2 \rangle = 3/\Gamma$, поэтому из (17) следует, что если справедлива модель ячеек Вигнера–Зейтца, то при вычислении Z_c можно не учитывать влияние термостата.

В ходе МД-моделирования давление частиц можно определять не только через вириал сил в формуле (8), но и с помощью теоремы вириала, которая для КК приобретает вид, отличающийся от общепринятого благодаря отдельному учету парного взаимодействия и взаимодействия с фоном. Действительно, с точностью до не зависящей от координат частиц величины их потенциальная энергия может быть записана в виде суммы энергии парного взаимодействия частиц

$$U_p = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

и энергии их взаимодействия с фоном

$$U_b = \sum_{i=1}^N \frac{r_i^2}{2}.$$

Первая является однородной функцией порядка -1 , а вторая – порядка 2 от координат. Поэтому обобщение теоремы вириала [29] для данной системы можно представить в виде

$$2K + U_p - 2U_b = 3pV, \quad (18)$$

где K – кинетическая энергия системы. Вводя полную энергию $E = K + U_p + U_b$, можно переписать (18) в виде

$$K = -E + 3(pV + U_b),$$

который отличается от обычного наличием дополнительного члена U_b в скобках. С учетом того, что в безразмерных единицах $1/T = \Gamma$, а $K = 3N/2\Gamma$, из (18) можно найти фактор сжимаемости частиц

$$Z_c = 1 + \frac{\Gamma}{3} (u_p - 2u_b), \quad (19)$$

где $u_p = U_p/N$, $u_b = U_b/N$.

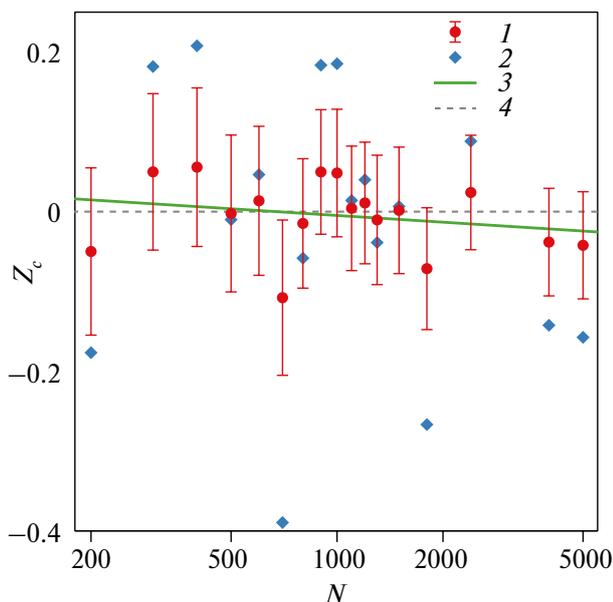


Рис. 6. Фактор сжимаемости частиц КК в зависимости от размера кластера; результаты МД-моделирования: 1 – с использованием (9), 2 – (19), 3 – их аппроксимация зависимостью (20), 4 – $Z_c = 0$ (15).

На рис. 6 представлены результаты определения Z_c по данным МД-моделирования как по вириалу сил (9), так и по теореме вириала (19). Видно, что в пределах погрешности моделирования Z_c не отличается от нуля в широком диапазоне размеров кластера, а размерная зависимость Z_c не имеет очевидного тренда. Таким образом, результаты МД-моделирования хорошо согласуются с результатом, полученным на основе модели Вигнера–Зейтца. Аппроксимация зависимости Z_c ($\ln N$) линейной функцией

$$Z_c = a + b \ln N, \quad (20)$$

где для $\Gamma = 500$ получено $a = 0.0789$, $b = -0.0121$, дает слабый тренд к снижению Z_c . Аппроксимация Z_c , определенного по теореме вириала (19), той же зависимостью (20) дает близкий результат. Достоверность данного тренда вызывает сомнения в силу его малости. Однако даже для явно макроскопического кластера ($N = 10^6$), который способен моделировать сплошную среду, получим $Z_c = -0.0885$, т.е. по-прежнему $|Z_c| \ll 1$. Таким образом, Z_c практически не зависит от размера КК, что позволяет экстраполировать полученный результат $Z_c \approx -0.1$ на бесконечную ОКП. Данный результат качественно противоречит зависимости $Z_c = 1 - 0.3\Gamma$ для классической ОКП, полученной в работе [21]: в условиях данного моделирования эта зависимость дает $Z_c = -149$. Заметим, что зависимость [21] находится в согласии с результатами моделирования бесконечной ОКП, полученными

методом Монте-Карло с использованием потенциала Эвальда. Хотя бесконечная и ограниченная ОКП формально являются различными системами, физическая причина столь значительного расхождения в настоящее время не ясна и требует дополнительного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе решен вопрос о наличии термодинамического предела для КК путем МД-моделирования больших кластеров, содержащих до 5000 частиц. Показано, что при высоком значении кулоновского параметра неидеальности $\Gamma = 500$ и $N > 2000$ КК претерпевает структурный переход, заключающийся в появлении кристаллизованного ядра, на что указывает изменение вида РФР частиц. Тип кристаллической решетки, определенный методом структурной идентификации системы, оказывается преимущественно ГПУ с включениями микрокристаллитов ОЦК и ГЦК. При уменьшении Γ ниже 180 происходит плавление ядра, что соответствует известному порогу плавления для бесконечной ОКП. Показано, что КК достаточно большого размера при высоких Γ представляет собой кристаллизованное ядро, окруженное поверхностным слоем вложенных сферических оболочек, число которых, так же как и толщина поверхностного слоя, не зависит от размера КК. Отметим, что такая структура может быть обнаружена в экспериментах с КК в комплексной плазме. Продemonстрировано, что высокий порог по числу частиц, соответствующий структурному переходу, связан с близостью потенциальной энергии кластера с ГПУ-решеткой и реального кластера, состоящего из ядра и сферических оболочек.

Обнаружение кристаллического ядра, доля частиц в котором увеличивается с ростом N , делает возможным экстраполяцию свойств КК к неограниченной ОКП. В широком диапазоне размеров с помощью как вириала сил, так и потенциальной энергии определен фактор сжимаемости частиц КК при высоком Γ . Показано, что он приблизительно равен -0.04 ± 0.06 , а его экстраполяция до значения $N = 10^6$ порядка -0.09 , что можно отождествить с результатом для бесконечной системы. Данный результат находится в качественном противоречии с данными, полученными для бесконечной ОКП методом Монте-Карло с использованием суммирования Эвальда, но хорошо согласуется с предложенной в работе схемой расчета фактора сжимаемости, основанной на модели ячеек Вигнера–Зейтца.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-12-00365).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baus M., Hansen J.-P.* Statistical Mechanics of Simple Coulomb Systems // *Phys. Rep.* 1980. V. 59. P. 1.
2. *Slattery W.L., Doolen G.D., DeWitt H.E.* Improved Equation of State for the Classical One-component Plasma // *Phys. Rev. A.* 1980. V. 21. P. 2087.
3. *Hamaguchi S., Farouki R.T., Dubin D.H.E.* Triple Point of Yukawa Systems // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 56. P. 4671.
4. *Slattery W.L., Doolen G.D., DeWitt H.E.* N Dependence in the Classical One-component Plasma Monte Carlo Calculations // *Phys. Rev. A.* 1982. V. 26. P. 2255.
5. *Chabrier G.* Quantum Effects in Dense Coulombic Matter: Application to the Cooling of White Dwarfs // *Astrophys. J.* 1993. V. 414. P. 695.
6. *Chabrier G., Ashcroft N.W., DeWitt H.E.* White Dwarfs as Quantum Crystals // *Nature.* 1992. V. 360. P. 48.
7. Комплексная и пылевая плазма: из лаборатории в космос / Под ред. Фортова В., Морфила Г. М.: Наука; Физматлит, 2012. 444 с.
8. *Arp O., Block D., Piel A.* Dust Coulomb Balls: Three-Dimensional Plasma Crystals // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 165004.
9. *Totsuji H., Ogawa T., Totsuji C., Tsuruta K.* Structure of Spherical Yukawa Clusters // *J. Phys. A: Math. Gen.* 2006. V. 39. P. 4545.
10. *Baumgartner H., Kählert H., Golobnychiy V., Henning C., Käding S., Melzer A., Bonitz M.* Shell Structure of Yukawa Balls // *Contrib. Plasma Phys.* 2007. V. 47. P. 281.
11. *Block D., Käding S., Melzer A., Piel A., Baumgartner H., Bonitz M.* Experiments on Metastable States of Three-dimensional Trapped Particle Clusters // *Phys. Plasmas.* 2008. V. 15. P. 040701.
12. *Apolinario S.W.S., Aguiar J.A., Peeters F.M.* Angular Melting Scenarios in Binary Dusty-plasma Coulomb Balls: Magic Versus Normal Clusters // *Phys. Rev. E.* 2014. V. 90. P. 063113.
13. *Bonitz M., Block D., Arp O., Golubnychiy V., Baumgartner H., Ludwig P., Piel A., Filinov A.* Structural Properties of Screened Coulomb Balls // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 075001.
14. *Silva F.C.O., Apolinario S.W.S.* Structural Properties of Anisotropically Confined Binary Coulomb Balls // *Phys. Rev. E.* 2014. V. 89. P. 062318.
15. *Wineland D.J., Bergquist J.C., Itano W.M., Bollinger J.J., Manney C.H.* Atomic-Ion Coulomb Clusters in an Ion Trap // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. P. 2935.
16. *Dubin D.H.E., O'Neil T.M.* Trapped Nonneutral Plasmas, Liquids, and Crystals (the Thermal Equilibrium States) // *Rev. Mod. Phys.* 1999. V. 71. P. 87.
17. *Caillol J.-M., Gilles D.* An Accurate Equation of State for the One-component Plasma in the Low Coupling Regime // *J. Phys. A: Math. Theor.* 2010. V. 43. P. 105501.
18. *Caillol J.-M.* Thermodynamic Limit of the Excess Internal Energy of the Fluid Phase of a One-component Plasma: A Monte Carlo Study // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 6538.
19. Шпилько Е. С., Жуховицкий Д. И. О применимости приближения ячеек Вигнера–Зейтца для кулоновских кластеров // *Физика плазмы.* 2023. Т. 49. № 10. С. 1003.
20. *Demyanov G.S., Levashov P.R.* One-component Plasma of a Million Particles Via Angular-averaged Ewald Potential: A Monte Carlo Study // *Phys. Rev. E.* 2022. V. 106. P. 015204.
21. *Khrapak S.A., Khrapak A.G., Ivlev A.V., Thomas H.M.* Ion Sphere Model for Yukawa Systems (Dusty Plasmas) // *Phys. Plasmas.* 2014. V. 21. P. 123705.
22. *Zhukhovitskii D.I., Naumkin V.N., Khusnulgatin A.I., Molotov V.I., Lipaev A.M.* Dust Coupling Parameter of Radio-frequency-discharge Complex Plasma under Microgravity Conditions // *Phys. Rev. E.* 2017. V. 96. P. 043204.
23. *Лунаев А. М., Жуховицкий Д. И., Наумкин В. Н., Усачев А. Д., Зобнин А. В., Петров О. Ф., Фортвов В. Е.* Исследования пылевой газоразрядной плазмы на космической установке «Плазменный кристалл-3 плюс» (обзор) // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 4. С. 485.
24. *Epstein P.* On the Resistance Experienced by Spheres in Their Motion Through Gases // *Phys. Rev.* 1924. V. 23. P. 710.
25. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J.* LAMMPS – a Flexible Simulation Tool for Particle-based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales // *Comp. Phys. Comm.* 2022. V. 271. P. 108171.
26. *Larsen P.M., Schmidt S., Schiøtz J.* Robust Structural Identification Via Polyhedral Template Matching // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 24. P. 055007.
27. *Wu Y.-Ch., Shao J.-L.* Mdapy: A Flexible and Efficient Analysis Software for Molecular Dynamics Simulations // *Comput. Phys. Commun.* 2023. V. 290. P. 108764.
28. *Zhukhovitskii D.I.* Enhancement of the Droplet Nucleation in a Dense Supersaturated Lennard-Jones Vapor // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. P. 184701.
29. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.

УДК 539.1

ГИДРОДИНАМИКА СИСТЕМЫ ГРАВИТИРУЮЩИХ ЗАРЯДОВ И НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ДЖИНСА

© 2024 г. С. А. Триггер

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: satron@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

В связи с недавним экспериментом по падению антиводорода в гравитационном поле Земли рассмотрена задача о модификации неустойчивости Джинса для двухкомпонентной среды с гравитационным притяжением и отталкиванием. Из-за возможности существования, наряду с гравитационным притяжением одноименных гравитационных зарядов, гравитационного отталкивания частиц и античастиц гидродинамика такой системы приобретает нестандартный вид. Найдены дисперсионное уравнение, инкремент модифицированной неустойчивости Джинса при произвольной фракции отталкивающей массы антиводорода, а также звуковая мода.

DOI: 10.31857/S0040364424040025

ВВЕДЕНИЕ

В конце 2023 года в журнале Nature [1] были опубликованы результаты уникального эксперимента по падению антиводорода в гравитационном поле Земли. Этот готовившийся много лет эксперимент (так называемый эксперимент ALPHA-g) ставил целью проверку известной гипотезы о гравитационном отталкивании между частицами и античастицами, предложенной и обсуждавшейся в работах [2–5].

Гипотеза о гравитационном отталкивании античастиц представляет фундаментальный интерес, а также является весьма привлекательной для объяснения эволюции ранней Вселенной и ее наблюдаемых свойств, в частности барионной асимметрии [6], обнаруженного в конце 1990-х гг. ускоренного расширения Вселенной [7, 8], ее плоскостности на больших масштабах и др. Теоретическому развитию гипотезы гравитационного отталкивания античастиц посвящено множество работ, в которых в разных модификациях рассматривались модели гравитации в рамках ньютоновской теории (см., например, [9, 10] и цитируемую там литературу). Результаты работы [11] показали на примере неустойчивости Джинса (НДЖ), что применение общей теории относительности приводит к инкременту, близкому к соответствующему результату

в ньютоновском приближении. Численное молекулярно-динамическое моделирование системы двух сортов кластеров, в которой кластеры одного типа гравитационного заряда притягиваются, а разных типов гравитационных зарядов отталкиваются, было проведено в [12] и показало хорошее согласие с астрономическими наблюдениями по расширению Вселенной (в [12] приведен также подробный список работ по различным моделям гравитации с отталкиванием материи и антиматерии).

При этом предполагалось, что барионная симметрия при наличии гравитационного отталкивания между частицами и античастицами может быть полностью восстановлена, т.е. число частиц и античастиц во Вселенной одинаково, однако кластеры вещества и антивещества в силу гипотезы отталкивания разлетаются, обосновывая как закон Хаббла, так и ускоренное расширение, и не могут аннигилировать друг с другом, находясь на больших расстояниях и не имея возможности сблизиться. Те античастицы, которые наблюдаются в условиях Земли, являются результатом либо элементарных процессов столкновений частиц в космическом пространстве, либо получают в лабораториях на ускорителях.

Вместе с тем результаты эксперимента [1] продемонстрировали отсутствие полностью отталкивающей гравитации античастиц и частиц,

показав для антиводорода (\bar{H}) эффективное ускорение силы тяжести $a_{\bar{H}} = (0.75 \pm 0.29)g$, где $g = 9.81 \text{ м/с}^2$ есть стандартное ускорение силы тяжести вблизи Земли. Хотя среднее значение $a_{\bar{H}} \approx 0.75g$ совместимо с нормальным значением ускорения силы тяжести $a_{\bar{H}} = g$ для антиводорода в поле Земли с учетом значительной ошибки эксперимента, оно дает серьезные основания как для продолжения экспериментов с повышением точности, так и для теоретического исследования вопроса о механизме возможного ослабленного притяжения частиц и античастиц.

В работе [13] была предложена теоретическая модель, объясняющая возможное ослабление гравитационного притяжения антиводорода к Земле на основе детального рассмотрения структуры антипротона, вносящего основной вклад в массу антиводорода. Масса позитрона пренебрежимо мала, и ею при рассмотрении гравитационных свойств можно пренебречь. Следует отметить, что рассмотрение в [13] основывается на некоторых важных общефизических концепциях, которые обсуждаются ниже. Как для любой составной частицы (атома, молекулы), энергия протона (или антипротона) складывается из энергий составляющих его частиц (кварков) и энергии связи, которая в случае барионов, к которым относится и протон, осуществляется посредством безмассовых глюонов, обладающих «цветом».

В применении к атому подобная концепция наиболее проста и хорошо известна. А именно, энергия атома водорода при исключении его движения как целого складывается из масс покоя протона и электрона и энергии связи между протоном и электроном, имеющей отрицательные дискретные значения. Аналогом такого разделения в протоне (как и в антипротоне) служат энергии кварков (для протона p это комбинация кварков, имеющая структуру u, u, d ; для антипротона \bar{p} структура соответственно $\bar{u}, \bar{u}, \bar{d}$, где черта над буквой означает античастицу) и энергии связи E_B (binding energy) между ними, определяемая их взаимодействием через безмассовые квазичастицы — глюоны, обладающие цветовым зарядом.

В случае атомов и молекул энергия связи очень мала (для атома водорода в основном состоянии $m_p = 938.272 \text{ МэВ}/c^2$, $m_e = 0.511 \text{ МэВ}/c^2$, $E_B = -13.595 \text{ эВ}/c^2$), поэтому она не может играть существенной роли в определении массы атома. Следствием эквивалентности массы и энергии является уменьшение массы устойчивой составной частицы за счет энергии связи E_B . На простейшем примере атома водорода это означает, что масса атома водорода меньше, чем сумма масс изолированных протона и электрона. Разность $m_p + m_e - m_H > 0$ равна модулю энер-

гии связи и называется дефектом массы (см., например, [14]).

Принятие этой концепции в применении к протонам и антипротонам приводит к важным следствиям. Согласно существующим расчетам в квантовой хромодинамике на решетке (Lattice-QCD) [15], энергия связи в протоне превосходит массу движущихся в протоне кварков. При этом, согласно [5, 13], эта энергия не меняется при зарядовом сопряжении, преобразуящем частицы в античастицы. В свою очередь, при таком сопряжении гравитационное притяжение движущихся кварков, согласно гипотезе о гравитационном отталкивании частиц и античастиц, сменяется на отталкивание, что могло бы привести к гравитационному отталкиванию антипротона от Земли. Однако поскольку лишь часть общей массы протона, не относящаяся к его энергии связи E_B , изменяет гравитационные свойства, то степень отталкивания зависит от соотношения E_B и полной энергии протона. Согласно теории, развитой в [13] и основанной на Lattice-QCD, сумма энергии связи для протона $E_{B,p}$ и кинетической энергии глюонов составляет порядка $\approx 67\%$ от полной энергии и, следовательно, лишь $\approx 33\%$ при зарядовом сопряжении переходит в антипротоне в массу другого гравитационного знака. При этом в [13] было найдено значение ускорения силы тяжести для антипротона в поле Земли $a_{\bar{H}} \approx 0.33g$ с оценкой максимальной ошибки $0.1g$, что существенно меньше, чем усредненное значение $a_{\bar{H}}$, наблюдавшееся в эксперименте.

О МЕХАНИЗМЕ ГРАВИТАЦИОННОГО ОТТАЛКИВАНИЯ В МОДЕЛИ С АНТИМАТЕРИЕЙ

Согласно [16], бесконечный однородный газ неустойчив относительно малых возмущений плотности и линеаризация по этим возмущениям уравнений идеальной гидродинамики и уравнения Пуассона для гравитационного потенциала приводит к дисперсионному уравнению, описывающему НДЖ в гравитирующем газе:

$$\omega^2 = c^2 k^2 - \Omega^2,$$

где $\Omega = (4\pi G\rho)^{1/2}$ — частота, определяющая инкремент НДЖ, $\rho = nM$ — массовая плотность вещества, $c = (\gamma_0 T/M)^{1/2}$ — адиабатическая скорость звука при температуре газа T в энергетических единицах, $\gamma_0 = 5/3$ — отношение теплоемкостей, n и M — концентрация частиц и их масса.

В среде гравитирующих частиц с взаимным притяжением НДЖ является основным механизмом начального формирования галактических облаков на ранней стадии образования Вселенной после эпохи рекомбинации. Очевидно, что наличие античастиц и гипотеза гравитационно-

го отталкивания между частицами и античастицами могут влиять на инкремент НДЖ. При этом степень влияния, как видно из дальнейшего рассмотрения, зависит от доли E_B в полной энергии частиц. В предположении, что E_B эквивалентно массе и при зарядовом сопряжении участвует в гравитационном отталкивании частиц и античастиц, НДЖ была рассмотрена в [17]. Однако, если E_B не меняет своих гравитационных свойств при зарядовом сопряжении, оставаясь всегда гравитационно притягивающей материю частью полной массы частицы, картина усложняется.

Ниже запишем уравнения двухжидкостной гидродинамики для такой системы. Поскольку точность теоретической модели кристаллической структуры протона (и антипротона) не является вполне ясной, при рассмотрении гидродинамических уравнений доля энергии связи E_B в общей массе частиц здесь не фиксируется. При этом электроны в атомах и позитроны в антиатомах, обеспечивая электрическую нейтральность, не влияют на гравитационные свойства ввиду малой массы. Для общности рассмотрим два типа точечных электронейтральных объектов (нейтроны и антинейтроны, атомы водорода и антиводорода или облачные скопления атомов и антиатомов) в предположении, что их «гравитационные заряды», т.е. часть их масс, обладают свойством гравитационного отталкивания по отношению к объектам антиматерии, сохраняя гравитационное притяжение как между частицами материи, так и между частицами антиматерии. Инерциальные массы этих объектов обозначим как M_1 и M_2 соответственно (ниже для сокращения записи $M_{1,2}$). Гравитационные массы каждого сорта этих объектов включают отталкивающую часть массы $M_{1,2}^- = f_{1,2} M_{1,2}$ и притягивающую часть массы $M_{1,2}^+ = (1 - f_{1,2}) M_{1,2}$ (для материи, т.е. в случае частиц и отсутствия античастиц $f_{1,2} = 0$).

Коэффициент $f_{1,2}$ показывает уровень гравитационной асимметрии объекта (частицы или античастицы) и введен в [13] при рассмотрении массовой структуры антипротона с целью объяснить данные эксперимента ALPNA-g. Для модели гравитационно-нейтральной Вселенной [17] с равными числами атомов водорода (индекс 1) и антиводорода (индекс 2) $f_1 = 0, f_2 = 1$. Согласно результату эксперимента ALPNA-g [1], усредненное значение ускорения падения в поле тяжести Земли для антиводорода \ddot{H} , следует принять $f_{\ddot{H}} = 0.125$ в соответствии с ускорением $a_{\ddot{H}} \approx 0.75g$. Теория [13] с использованием модели Lattice-QCD [15] приводит к значениям $f_{\ddot{H}} \approx 0.33$ и $a_{\ddot{H}} \approx 0.34g$. В общем случае, величина этого коэффициента лежит в интервале $0 \leq f_{\ddot{H}} \leq 1$.

ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ С МАТЕРИЕЙ И АНТИМАТЕРИЕЙ

Сформулируем двухкомпонентную гидродинамическую модель для системы электрически нейтральных объектов (частиц и античастиц) с целью рассмотреть влияние изменения доли внутренней энергии составной частицы на НДЖ. Запишем уравнения движения для частиц и античастиц ($a = 1, 2$) в виде

$$M_a n_a \left[\frac{\partial \mathbf{V}_a}{\partial t} + (\mathbf{V}_a \cdot \nabla) \mathbf{V}_a \right] = - \frac{\partial p_a}{\partial \mathbf{r}} + n_a \mathbf{F}_a, \quad (1)$$

$$\mathbf{F}_a = -M_a^\alpha \nabla \Phi^\alpha,$$

где n_a – плотность частиц типа a , $p_a = n_a(\mathbf{r}, t)T$ – давление (постоянная γ_0 может быть включена в эффективную температуру T). Инерциальные массы всегда положительны и равны соответственно $M_{1,2}$. Индекс α учитывает наличие притягивающей и отталкивающей фракций в массе объекта и определен ниже. Уравнения непрерывности имеют стандартный вид, поскольку для простоты процессы аннигиляции здесь не рассматриваются.

Линеаризованное уравнение Пуассона в фурье-представлении имеет вид (здесь и ниже под n_i понимается возмущение плотности в отличие от (1), где так обозначается полная плотность частиц сорта i)

$$-k^2 \Phi^\alpha = 4\pi G^{\alpha\beta} \sum_i n_i M_i^\beta, \quad (2)$$

где $G^{\alpha\beta}$ является матрицей с элементами $G^{\alpha\alpha} = G$, $G^{\alpha\beta} = -G$ при $\alpha \neq \beta$ (α, β обозначают $+$, $-$, учитывая возможность притяжения и отталкивания гравитирующих объектов). Отталкивающая часть массы в M_1 равна $M_1^- = M_1 f_1$ ($f_1 = M_1^- / M_1$ – доля отталкивающей фракции в M_1), притягивающая часть $M_1^+ = M_1(1 - f_1)$; то же самое для M_2 , а именно $M_2^- = M_2 f_2$, $M_2^+ = M_2(1 - f_2)$. Следовательно, f_1 и f_2 являются фракциями антиматерии соответственно в M_1 и M_2 . Необходимо отметить, что в рассматриваемом подходе гравитационные массы всегда положительны и равны инерционным. Это непосредственно следует из равенства $M_i = M_i^- + M_i^+$. Гравитационное отталкивание материи и антиматерии описывается введением матрицы $G^{\alpha\beta}$ в уравнение Пуассона (2). Эта процедура соответствует изменению знака гравитационной постоянной в гравитационной силе, как это реализовано в [13] на основе ньютоновского предела обобщения уравнений общей теории относительности в [18]. Отметим, однако, что утверждение о соблюдении слабого принципа эквивалентности Эйнштейна в подхо-

де, предложенном в [18], не является общепринятым. С дискуссией по этому вопросу можно ознакомиться, например, в [19, 20].

Линеаризация силы \mathbf{F}_1 в уравнении (1) приводит к выражению

$$\begin{aligned} n_1^0 \mathbf{kF}_1 = & +i4\pi k^2 n_1^0 G \times \\ & \times \left\{ n_1 M_1^2 \left[(1-f_1)^2 - 2(1-f_1)f_1 + f_1^2 \right] + \right. \\ & + n_2 M_1 M_2 \left[(1-f_2)(1-f_1) - \right. \\ & \left. \left. - (1-f_1)f_2 - (1-f_2)f_1 + f_1 f_2 \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где невозмущенная плотность частиц сорта 1 обозначена n_1^0 , а возмущения плотностей – как n_1 и n_2 . Аналогичное выражение возникает для \mathbf{kF}_2 с заменой индексов $1 \rightleftharpoons 2$.

В частном случае, когда оставлены только перекрестные члены, результат аналогичен по структуре силе, полученной в [13] для двух частиц:

$$\begin{aligned} n_1^0 n_2 G M_1 M_2 \left[(1-f_2)(1-f_1) - \right. \\ \left. - (1-f_1)f_2 - (1-f_2)f_1 + f_1 f_2 \right]. \end{aligned}$$

Положив $f_1 = 0$ (что отвечает реалистической ситуации отсутствия отталкивающей фракции в водороде) и $f_2 \neq 0$ (в антиводороде отталкивающая фракция произвольна $0 \leq f_2 \leq 1$), получаем, что выражение $n_1^0 \mathbf{kF}_1$ пропорционально величине $n_1^0 n_2 M_1 M_2 G (1 - 2f_2)$.

В случае $f_1 = 0, f_2 = 1$ приходим к результату [17] для $n_1^0 \mathbf{kF}_1$ в модели полностью гравитационно нейтральной системы $n_1^0 G M_1 (n_1 M_1 - n_2 M_2)$. Подобное выражение возникает и для $n_2^0 \mathbf{kF}_2$.

Интересуясь далее использованием выражения (3) и подобного ему для \mathbf{kF}_2 в уравнениях движения, когда отталкивающая фракция у частиц отсутствует ($f_1 = 0$), приходим к линеаризованным уравнениям движения

$$\begin{aligned} -i\omega M_1 n_1^0 \mathbf{kV}_1 = & -ik^2 n_1 T + \\ & + i\Omega_1^2 \left[n_1 M_1 + n_2 M_2 (1-2f_2) \right], \\ -i\omega M_2 n_2^0 \mathbf{kV}_2 = & -ik^2 n_2 T + i\Omega_2^2 \times \\ & \times \left\{ n_2 M_2 \left[(1-f_2)^2 - 2(1-f_2)f_2 + f_2^2 \right] + \right. \\ & \left. + n_1 M_1 (1-2f_2) \right\}, \end{aligned} \quad (4) \quad (5)$$

где введены обозначения $\Omega_1^2 = 4\pi G n_1^0 M_1$ и $\Omega_2^2 = 4\pi G n_2^0 M_2$.

ДИСПЕРСИОННОЕ УРАВНЕНИЕ И МОДЫ

Используя линеаризованные уравнения непрерывности для исключения линеаризованных скоростей в (4), (5), приходим к дисперсионному уравнению в виде

$$\begin{aligned} \omega^4 + \omega^2 \left[\Omega_2^2 P - k^2 (c_1^2 + c_2^2) + \Omega_1^2 \right] + \\ + c_1^2 c_2^2 k^4 - k^2 (c_1^2 \Omega_2^2 P + c_2^2 \Omega_1^2) = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где $c_{1,2}^2 = T/M_{1,2}$, $P = (1 - 2f_2)^2$, $-1 < 1 - 2f_2 < 1$, $0 < P < 1$. Если $k = 0$, то из (6) следует

$$\omega^4 + \omega^2 (\Omega_2^2 P + \Omega_1^2) = 0.$$

Для произвольной фракции отталкивающей массы f_2 инкремент неустойчивости равен

$$\gamma = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2 (1 - 2f_2)^2}.$$

Рассмотрим модель с равными плотностями водорода и антиводорода $n_1^0 = n_2^0$, принимая равенство масс $M_1 = M_2 = M$ и, следовательно, частот $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$. Тогда инкремент приобретает вид

$$\gamma = \Omega \sqrt{1 + (1 - 2f_2)^2}. \quad (7)$$

Этот результат соответствует обычной НДЖ $\gamma_J = \Omega \sqrt{2}$ ($\omega_1 \equiv i\gamma$) в системе $2n$ частиц при $f_2 = 0$ (чисто притягивающая гравитация [16]). Для варианта симметричной гравитации с отталкиванием материи–антиматерии [17] $f_2 = 1$ имеем то же значение $\gamma = \gamma_J = \Omega \sqrt{2}$. Использование экспериментального значения [1] для модели ранней Вселенной в стадии после рекомбинации, содержащей водород–антиводород, приводит к модификации стандартной модели НДЖ. Считая, что E_B при зарядовом сопряжении не меняется и сохраняет свойство притяжения, как в [5, 13], и принимая соответствующее эксперименту значение $f_2 \approx 0.125$, находим для инкремента

$$\gamma_{J,\text{exp}} \approx 1.25\Omega.$$

Если использовать теоретическую оценку модели Lattice-QCD [15] для действующей массы антипротона и приближение [13] $f_2 \approx 0.33$, приходим к инкременту НДЖ

$$\gamma_{J,\text{theor}} \approx 1.06\Omega.$$

Как следует из (7), минимальное значение инкремента $\gamma_{\min} = \Omega$ соответствует $f_2 = 0.5$.

В случае $k \neq 0$ существует звуковая мода

$$\omega^2 = k^2 c_0^2, \quad c_0^2 \equiv \frac{c_1^2 \Omega_2^2 P + c_2^2 \Omega_1^2}{\Omega_2^2 P + \Omega_1^2}.$$

Для $M_1 = M_2$ и $n_1^0 = n_2^0$ корни уравнения (6) равны ($c_1 = c_2 = c$)

$$\omega_1 = kc \sqrt{\frac{2}{1+P}},$$

$$\omega_2 = \sqrt{k^2 c^2 - \Omega^2 (1+P)} = \sqrt{k^2 c^2 - \Omega^2 \left[1 + (1-2f_2)^2 \right]}.$$

Следовательно, стабилизация обобщенной НДЖ для конечного размера возмущений появ-

ляется при $0 < f < 1$ для меньших значений k (более длинных волн), чем для предельных значений $f_2 = 0$ и $f_2 = 1$. Минимальное значение стабилизирующего волнового вектора равно $k_{\min} = \Omega/c$ для $f_2 = 0.5$. Затухание звуковой волны, связанное с аннигиляцией частиц и античастиц, в настоящей работе не рассматривалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Недавно проведенный в CERN эксперимент [1], призванный подтвердить или опровергнуть гипотезу о гравитационном отталкивании частиц и античастиц не исключил возможности уменьшения ускорения падения антиводорода в поле Земли по сравнению с ускорением g . Из-за больших погрешностей эксперимента пока рано делать окончательные выводы о подтверждении гипотезы о существовании и величине гравитационного отталкивания материи и антиматерии. Контрольные эксперименты с более высокой точностью желательны, и их планируется провести в ближайшее время. Возможное объяснение уменьшения ускорения силы тяжести антиводорода было предложено в [13] на основе рассмотрения кварк-глюонной структуры протона и антипротона [15]. Большая величина энергии связи E_B в протоне и концепция, утверждающая, что связанная с ней масса при зарядовом сопряжении, преобразующем протон в антипротон, остается неизменной, не участвуя в гравитационном отталкивании, приводит к уменьшению ускорения силы тяжести антиводорода a_H к Земле. Очевидно, что такой механизм появления гравитационного отталкивания может привести к изменению представлений об эволюции ранней Вселенной, в которой восстанавливается барионная симметрия по числу частиц и античастиц, но не по гравитирующим массам. В настоящей работе сформулированы уравнения двухкомпонентной гидродинамики системы двух типов гравитирующих зарядов («гравитационной плазмы»), в которой гравитационное взаимодействие описывается недиагональной матрицей. На этой основе в линейном по возмущениям приближении найдено дисперсионное уравнение, описывающее модифицированную НДЖ и звуковую моду колебаний. Показано, что НДЖ существенным образом зависит от той доли массы протона, которая приводит к гравитационному отталкиванию при зарядовом сопряжении. Для возмущений с конечной длиной волн получены условия стабилизации неустойчивости.

Полученные результаты могут быть полезны для дальнейшего теоретического анализа и согласования астрономических наблюдений с те-

орией (в частности, за счет расширения диапазона возможных значений инкремента НДЖ), для исследования проблемы гравитационного взаимодействия частиц и античастиц, для развития представлений о процессах в ранней Вселенной, для обобщения гидродинамических моделей плазмopodobных сред, а также для понимания квантовых свойств составных «элементарных» частиц. Последнее связано с углублением представлений о гравитационных свойствах энергии связи E_B , в том числе о ее неизменности при зарядовом сопряжении в рамках гипотезы о гравитационном отталкивании материи и антиматерии.

Такая особенность энергии связи, постулированная в [5, 13], не является очевидной. Более того, возникает вопрос о свойствах энергии связи вне проблемы зарядового сопряжения. Это общий вопрос, соотносящийся с понятием дефекта массы для различных видов взаимодействий между частицами, составляющими более сложный объект. К таким взаимодействиям относятся электромагнитное, определяющее образование атомов и молекул, сильное взаимодействие ответственное за образование ядер, а также гравитационное, формирующее компактные астрономические объекты. Из соотношения Эйнштейна, связывающего энергию и массу покоя тела $E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$, следует, что масса покоя всегда эквивалентна энергии. Простейшим подтверждением этого является аннигиляция парапозитрония с образованием двух фотонов, не имеющих массы покоя, но обладающих безмассовой энергией. Тем самым, энергия может существовать в безмассовой форме, т.е. не всегда эквивалентна массе покоя, не только для фотона, но и, например, в форме энергии кинетического движения. Является ли энергия связи в различных формах, перечисленных выше, а также в нуклонах, состоящих из кварков, связанных цветовым глюонным взаимодействием, эквивалентом массы покоя, образуя так называемый дефект массы, или же энергия связи является безмассовой, по крайней мере для некоторых типов взаимодействия? Этот важный вопрос нуждается в дальнейшем исследовании и экспериментальной проверке. Более подробное обсуждение проблемы выходит за рамки данной работы и дано в [21].

Автор благодарен М.В. Федорову и S. Menary за полезные обсуждения и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson E.K., Granum P., Hangst J.S. et al. Observation of the Effect of Gravity on the Motion of Antimatter // Nature. 2023. V. 621. P. 716.*

2. *Matz D., Kaempffer F.A.* Some Considerations on the Gravitational Mass of Antimatter // *Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II.* 1958. V. 3. P. 317.
3. *Morrison P.* Approximate Nature of Physical Symmetries // *Am. J. Phys.* 1958. V. 26. P. 358.
4. *Schiff L.I.* Sign of the Gravitational Mass of a Positron // *Phys. Rev. Lett.* 1958. V. 1. P.254.
5. *Schiff L.I.* Gravitational Properties of Antimatter // *Proc. Nat. Acad. Sci. (PNAS).* 1959. V. 45.P. 69.
6. *Сахаров А.Д.* Нарушение СР-инвариантности, С-асимметрии и барионной асимметрии Вселенной // *ЖЭТФ.* 1967. Т. 5. С. 24.
7. *Perlmutter S., Aldering G., Goldhaber G. et al.* Measurement of Ω and Λ from 42 High-Redshift Supernovae // *Astrophys. J.* 1999. V. 517 (2). P. 565.
8. *Riess A.G., Filippenko A.V., Challis P. et al.* Observational Evidence from Supernovae for an Accelerating Universe and a Cosmological Constant// *Astronom. J.* 1998. V. 116 (3). P. 1009.
9. *Bonnor W.B.* Jeans' Formula for Gravitational Instability // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 1957. V. 117. P. 104.
10. *Gribov I.A., Trigger S.A.* Gravitationally Neutral Dark Matter—Dark Antimatter Universe Crystal with Epochs of Decelerated and Accelerated Expansion // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. P. 012045.
11. *Лифшиц Е.М.* О гравитационной устойчивости расширяющегося мира // *ЖЭТФ.* 1946. Т. 16. С. 587.
12. *Dimopoulos C., Stamokostas G.L., Gkouvelis L., Trigger S.* Hubble Law and Acceleration Curve Energies in a Repulsive Matter-Antimatter Galaxies Simulation // *Astropart. Phys.* 2023. V. 147.P. 102806.
13. *Menary S.* What Exactly is Antimatter (Gravitationally Speaking)? // *arXiv:2401.10954v1 [physics.gen-ph].* <https://doi.org/10.48550/arXiv.2401.10954>. 2024.
14. *Хлонов М.Ю.* Дефект массы // *Физическая энциклопедия / Гл. ред. Прохоров А.М. М.: Сов. энциклопедия, 1988.*
15. *Ji X.-D.* Proton Mass Decomposition: Naturalness and Interpretations // *Front. Phys.* 2021. V. 16. P. 64601.
16. *Jeans J.H.* The Stability of a Spherical Nebula // *Philos. Trans. R. Soc. London.* 1902. V. A199. P. 1.
17. *Trigger S.A., Gribov I.A.* Jeans Instability and Antiscreening in the System of Matter—Antimatter with Antigravitation // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. V. 653. P. 012121.
18. *Villata M.* CPT Symmetry and Antimatter Gravity in General Relativity // *Europhys. Lett.* 2011. V. 94. P. 20001.
19. *Cabbolet M.J.T.F.* Comment to a Paper of M. Villata on Antigravity // *Astrophys. Space Sci.* 2012. V. 337. P. 5.
20. *Villata M.* Reply to «Comment to a Paper of M. Villata on Antigravity» // *Astrophys. Space Sci.* 2012. V. 337. P. 15.
21. *Trigger S.A.* Binding Energy and Gravitational Mass // *Research Gate.* 2024. July 10. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10605.81122>.

УДК 536.2.022:669.45'883

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na–Pb

© 2024 г. А. Ш. Агажанов*, Р. Н. Абдуллаев, А. Р. Хайрулин, С. В. Станкус

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия***E-mail: scousekz@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 29.02.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Методом лазерной вспышки измерена теплопроводность λ жидких сплавов натрия–свинец (10, 21, 31, 41, 50 и 63 ат. % Pb) в интервале температуры от линии ликвидуса до 1070 К с неопределенностью 4–6%. Построены температурные и концентрационные зависимости λ . Установлено, что для большинства исследованных сплавов теплопроводность с температурой растет монотонно и имеет довольно низкие значения по сравнению с чистыми расплавами Na и Pb: от 3.7 до 12.0 Вт/(мК). На концентрационной зависимости λ выявлен пологий минимум в интервале концентрации свинца $X_{\text{Pb}} \approx 20\text{--}50$ ат. %. Отмечены корреляции между полученными результатами по теплопроводности и другими теплофизическими свойствами, которые косвенно подтверждают существующие в литературе представления о формировании в жидкой системе Na–Pb ионных комплексов.

DOI: 10.31857/S0040364424040034

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие сплавы натрия со свинцом относятся к интересному классу расплавов, у которых помимо металлической связи между атомами есть тенденция к образованию ионной (или ионно-ковалентной) связи вследствие большой разницы в электроотрицательности компонентов [1–5]. Это приводит к локализации электронов проводимости и появлению ярко выраженных экстремумов на концентрационных зависимостях многих теплофизических свойств [6–14] жидкой системы Na–Pb. Согласно [1–5], подобные явления свидетельствуют о химическом упорядочивании в расплавах этой системы в виде образования двух типов комплексов Na_4Pb и Na_4Pb_4 с частично ионной межатомной связью. Некоторое прямое подтверждение существования этих структурных единиц получено из нейтронографических исследований [1, 15].

С практической точки зрения жидкие сплавы Na–Pb интересны тем, что расплавы с малым содержанием свинца (до 10 ат. %) рассматриваются как перспективные теплоносители для ядерных реакторов на быстрых нейтронах [16], поскольку являются существенно менее пожароопасными по сравнению с чистым натрием. В [17] установлено, что сплав с 10 ат. % свинца не горит на

воздухе вплоть до 973 К и обладает пониженной взрывоопасностью при контакте с водой. Однако многие физические свойства жидкой системы Na–Pb, в особенности теплопроводность λ , изучены недостаточно надежно и подробно, что не позволяет в полной мере оценить перспективы применения этих расплавов в ядерной энергетике. В литературе имеется лишь одна экспериментальная работа [18] по измерению λ расплава $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$ с погрешностью 15%, а также оценочные значения λ [17] для составов с концентрацией Pb до 10 ат. %. Таким образом, получение достоверной экспериментальной информации по теплопроводности жидких сплавов Na–Pb в широких интервалах температуры и концентрации является актуальной задачей для обновления и расширения существующей научной базы по теплофизическим свойствам подобных жидкометаллических систем.

**МЕТОДИКА
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА**

В настоящей работе проведены измерения теплопроводности жидких сплавов Na–Pb с содержанием свинца $X_{\text{Pb}}=10, 21, 31, 41, 50$ и 63 ат. % в интервале температуры от линии лик-

видуса до $T_{\max} = 1070$ К. Величина λ определялась методом лазерной вспышки на установке LFA-427 с использованием герметичных измерительных ампул из нержавеющей аустенитной стали марки 12X18Н10Т. Подробное описание расчетной модели для определения λ жидких образцов с учетом реальной геометрии ампулы приведено в [19].

Исходными компонентами для сплавов являлись свинец марки С0 чистотой не менее 99.992 вес.% и натрий чистотой не менее 99.9 вес.%. Для предотвращения загрязнения образцов, особенно Na, все этапы приготовления сплавов проводились в атмосфере высокочистого аргона (99.999 об.%) внутри перчаточного бокса. Поверхности свинцового слитка предварительно механически отчищались от окислов. Натрий поставлялся в запаянной ампуле из стекла «пирекс», заполненной аргоном. Ампула разбивалась с одного конца и нагревалась до жидкого состояния Na. Последний выливался через стальную сетку с мелкими отверстиями в специальный тигель. Готовые куски Na и Pb взвешивались на электронных весах с точностью 2–3 мг и закладывались в измерительную ампулу. Далее стальная ампула вместе с навесками Na и Pb герметизировалась электродуговой сваркой внутри бокса и нагревалась в муфельной печи до 700 К, при этом ампула некоторое время встряхивалась для хорошей гомогенизации сплава. В итоге фактическое содержание Pb в приготовленных таким образом сплавах составляло 10.00 ± 0.03 , 21.01 ± 0.05 , 30.71 ± 0.09 , 41.12 ± 0.12 , 49.98 ± 0.22 и 63.38 ± 0.37 ат.%.

Перед началом измерений на LFA-427 ампула с расплавом выдерживалась в течение часа при максимальной температуре эксперимента T_{\max} . Проведенные оценки с учетом данных о коэффициентах взаимной диффузии в расплавах натрия–свинец [13] и небольшого объема сплава в ампуле (порядка 1 мл) показали, что этого времени достаточно для получения практически однородного по составу жидкого образца. Измерения λ проводились в режиме охлаждения от T_{\max} до температуры ликвидуса T_L . Температуры T_L для каждого состава определялись с точностью ± 1.5 К по результатам проведения термического анализа на массивном изопериболическом калориметре смешения, как описано в [14]. В расчетных уравнениях для λ [19] привлекались численные данные по теплофизическим свойствам материала ампулы 12X18Н10Т [19], а также значения плотности [13] и теплоемкости [14] исследуемых расплавов. Толщина зондируемого слоя сплава в ампуле при комнатной температуре составляла ~ 2.5 мм, а ее изменение при нагреве в жидком состоянии учитывалось по тепловому

расширению стали 12X18Н10Т [19]. Неопределенность полученных данных по λ оценивается в 4.2–5.3% для интервала 600–1100 К. Данная неопределенность включает случайные погрешности (0.6–2.4%) и неисключенные систематические ошибки, основной вклад в которые вносит неопределенность температуропроводности ампул. Следует отметить, что измерения термических [13], калорических [14] свойств жидкой системы Na–Pb и теплопроводности в настоящей работе осуществлялись в одной лаборатории Института теплофизики СО РАН, а исследуемые сплавы готовились из исходных металлов Na и Pb из одной партии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений теплопроводности представлены на рис. 1, из которого видно, что величина λ для большинства жидких сплавов Na–Pb с температурой растет монотонно и имеет довольно низкие значения. Измеренные значения теплопроводности лежат в диапазоне от 3.7 до 12.0 Вт/(м К) во всем исследованном интервале температуры, что в среднем примерно в 3 и 9 раз меньше, чем у чистых расплавов свинца и натрия соответственно. Таким образом, смешение двух жидких металлов Na и Pb с относительно хорошей теплопроводностью [20, 21] приводит к существенному падению λ полученного раствора. Такие низкие значения сопоставимы со значениями λ подобных жидкометаллических систем (K–Pb [22] и Cs–Pb [23]) и прямо указывают на существенную локализацию электронов проводимости в этой системе. Это хорошо сопоставляется с представлениями авторов

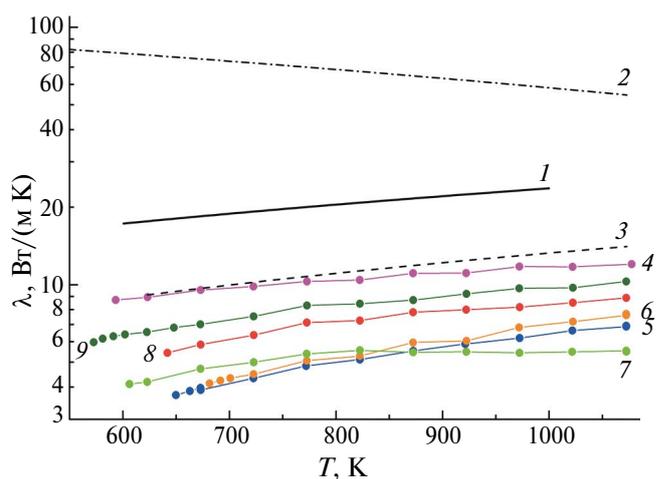


Рис. 1. Теплопроводность жидких сплавов Na–Pb: 1 – данные для Pb [20], 2 – Na [21], 3 – $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$ [18], 4 – $\text{Na}_{90}\text{Pb}_{10}$, 5 – $\text{Na}_{79}\text{Pb}_{21}$, 6 – $\text{Na}_{69}\text{Pb}_{31}$, 7 – $\text{Na}_{59}\text{Pb}_{41}$, 8 – $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$, 9 – $\text{Na}_{37}\text{Pb}_{63}$; ось ординат представлена в логарифмическом масштабе.

[1–5] о формировании в жидких сплавах М–Pb (М – щелочной металл) химического ближнего порядка в виде ассоциированных ионных комплексов. Тенденция к возникновению этих комплексов в расплавах М–Pb обусловлена тем, что разница в электроотрицательности между М и Pb оказывается достаточной для частичного смещения валентных электронов атомов М к атомам Pb. Согласно модельным представлениям [1–5], четыре катиона M^+ располагаются вокруг аниона Pb^{4-} или тетраэдрического кластера $[Pb_4]^{4-}$ и удерживаются ими кулоновскими силами. В итоге часть валентных электронов М и Pb оказывается запертой в этих комплексах, а химическая связь между ионами M^+ и Pb^- и структура расплава становятся солеподобными. Это приводит к аномальным особенностям на зависимостях физических свойств М–Pb [6–14, 22–25]. Так, удельное электросопротивление ρ_{el} у расплавов М–Pb относительно аддитивных значений может меняться на порядок в зависимости от концентраций компонентов [7–10, 24, 25]. Например, у эквиатомного состава Cs–Pb [25] величина электросопротивления примерно в 70 раз больше значения ρ_{el} для расплава свинца, а добавка 20 ат.% Pb к Na увеличивает ρ_{el} почти в 17 раз по сравнению с чистым Na [7]. Предполагается [1–5], что в жидких сплавах тяжелых щелочных металлов (K, Rb, Cs) со свинцом формируются полианионные структуры вида M_4Pb_4 , а в сплавах Li–Pb и Na–Pb преобладают октетные соединения вида M_4Pb . Последний вид сохраняет стабильность лишь в случае малых размеров катионов [26] (таких как Li^+ и Na^+) и теряет ее в случае достаточно больших катионов (таких как K^+ , Rb^+ или Cs^+).

Наименее теплопроводными расплавами являются сплавы с концентрациями $X_{Pb} = 21–41$ ат.%, а для крайних составов $X_{Pb} = 10$ и 80 ат.% кривые $\lambda(T)$ лежат выше остальных сплавов (рис. 1). Такое поведение кривых $\lambda(T)$ может косвенно указывать на наличие в жидкой системе Na–Pb двух типов комплексов M_4Pb_4 и M_4Pb с большей относительной долей последних. Следует отметить, что вблизи температур ликвидуса сплавов наименьшее значение λ наблюдалось для состава $X_{Pb} = 21$ ат.%. Это хорошо коррелирует с результатами исследований электросопротивления расплавов Na–Pb [7–9], для которых величина ρ_{el} на концентрационной зависимости имеет ярко выраженный пик с максимумом в диапазоне концентраций $X_{Pb} \approx 20–23$ ат.%.

На рис. 2 представлены изменения теплопроводности $\Delta\lambda$ сплавов относительно значения λ при температуре ликвидуса T_L . Видно, что наибольший относительный рост λ с температурой наблюдался у составов $Na_{79}Pb_{21}$ и $Na_{69}Pb_{31}$. Ве-

личина λ для этих расплавов увеличилась более чем на 80% при нагреве на 400 К выше T_L , тогда как у других составов $\Delta\lambda$ не превышает 60%. Это хорошо согласуется с результатами исследования температурного коэффициента удельного электросопротивления $\frac{\partial\rho_{el}}{\partial T}$ в [7–9]. Так, в этих работах было выявлено, что величина $\frac{\partial\rho_{el}}{\partial T}$ на концентрационной зависимости имеет минимум вблизи $X_{Pb} = 20$ ат.% и принимает отрицательные значения для расплавов, содержащих ~ 15–30 ат.% Pb. Рост кривых $\lambda(T)$ с увеличением температуры в совокупности с отрицательными значениями $\frac{\partial\rho_{el}}{\partial T}$ может свидетельствовать о дис-

социации упорядоченных структур в расплавах Na–Pb с высвобождением все большего числа свободных электронов. Вероятно, более резкий рост λ для $Na_{79}Pb_{21}$ и $Na_{69}Pb_{31}$ указывает на максимальную относительную долю ионных комплексов типа M_4Pb , разрушение которых более активно восстанавливает металлическое поведение данных расплавов по сравнению с другими.

Полученные данные по λ сплавов аппроксимировались методом наименьших квадратов в интервале от температуры ликвидуса до 1073 К полиномом следующего вида:

$$\lambda(T) = \lambda(T_L) + A(T - T_L) + B(T - T_L)^2, \quad (1)$$

где A, B – константы. Величина λ в уравнении (1) рассчитывается в единицах Вт/(м К). Коэффициенты полинома приведены в таблице. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек от аппроксимационных зависимостей не превышают 0.8–2.2%.

Коэффициенты полинома (1) для теплопроводности жидких сплавов Na–Pb

X_{Pb} , ат. %	T_L , К	$\lambda(T_L)$, Вт/(м К)	$A \times 10^3$	$B \times 10^6$
10	593.1	8.706	9.575	-5.57
21	644.5	3.688	8.736	-2.87
31	677.5	4.126	8.380	1.48
41	603.3	4.128	8.587	-12.43
50	644.5	5.523	11.996	-10.43
63	573.3	6.048	10.961	-5.32

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости теплопроводности жидких сплавов Na–Pb при температуре ликвидуса T_L и при 1000 К вместе с литературными данными [18] для расплава $Na_{20}Pb_{80}$. Видно, что на линии ликвидуса и на изотерме имеется широкий минимум в области концентрации $X_{Pb} \approx 20–50$ ат.%, в котором величина теплопроводности жидкого сплава в 4–22 раз меньше λ чистых Na и Pb и примерно в 7 раз меньше аддитивных значений.

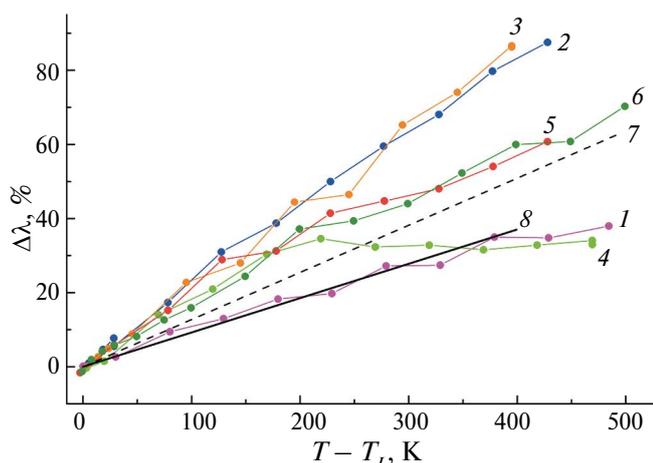


Рис. 2. Изменение теплопроводности сплавов относительно значения λ при температуре ликвидуса T_L : 1 – $\text{Na}_{90}\text{Pb}_{10}$, 2 – $\text{Na}_{79}\text{Pb}_{21}$, 3 – $\text{Na}_{69}\text{Pb}_{31}$, 4 – $\text{Na}_{59}\text{Pb}_{41}$, 5 – $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$, 6 – $\text{Na}_{37}\text{Pb}_{63}$, 7 – $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$, 8 – Pb.

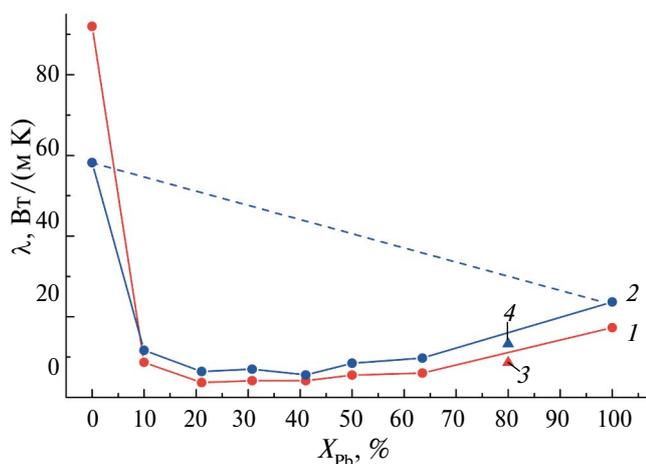


Рис. 3. Концентрационные зависимости теплопроводности жидких сплавов Na–Pb: 1 – при T_L , 2 – при 1000 К, 3 – $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$ при T_L [18], 4 – $\text{Na}_{20}\text{Pb}_{80}$ при 1000 К [18]; пунктирная линия – расчет по правилу аддитивности.

Полученные концентрационные зависимости $\lambda(X_{\text{Pb}})$ хорошо коррелируют с результатами для других теплофизических свойств исследуемой системы. Так, например, при изучении термических свойств жидких сплавов Na–Pb был установлен эффект «химического сжатия» [13]: величина относительного избыточного мольного объема ΔV_m составила -17% при концентрации $X_{\text{Pb}} = 30$ ат. % с широким минимумом на концентрационной зависимости $\Delta V_m(X_{\text{Pb}})$ в интервале $X_{\text{Pb}} \approx 25\text{--}50$ ат. %. В [12] на концентрационной зависимости теплоемкости системы Na–Pb наблюдался размытый максимум в диапазоне $X_{\text{Pb}} \approx 30\text{--}50$ ат. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование теплопроводности жидких сплавов Na–Pb в интервале температуры от линии ликвидуса до 1070 К. Расплавы Na–Pb рассматриваются как перспективные жидкометаллические теплоносители для ядерных реакторов на быстрых нейтронах [16]. Однако, как видно по полученным температурным $\lambda(T)$ и концентрационным $\lambda(X_{\text{Pb}})$ зависимостям, использование расплавов Na–Pb с концентрацией Pb больше 10 ат. % в качестве теплоносителя крайне невыгодно ввиду anomalously низких значений теплопроводности. Такие значения λ для рассматриваемых расплавов могут свидетельствовать о наличии химического ближнего порядка в жидкой системе Na–Pb.

Исследование выполнено в рамках госзадания ИТ СО РАН (№ 121031800219-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van der Lugt W.* Zintl Ions as Structural Units in Liquid Alloys // *Phys. Scr.* 1991. V.39. P. 372.
2. *Van der Lugt W.* Polyanions in Liquid Ionic Alloys: A Decade of Research // *J. Phys. Condens. Matter.* 1996. V. 8. № 34. P. 6115.
3. *Saboungi M.L., Geertsma W., Price D.L.* Ordering in Liquid Alloys // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. № 1. P. 207.
4. *Reijers H.T.J., Saboungi M.L., Price D.L., Richardson Jr. J.W., Volin K.J., van der Lugt W.* Structural Properties of Liquid Alkali-metal–Lead Alloys: NaPb, KPb, RbPb, and CsPb // *Phys. Rev.B.* 1989. V. 40. № 9. P. 6018.
5. *Гантмахер В.Ф.* Химическая локализация // *УФН.* 2002. Т. 172. № 11. С. 1283.
6. *Морачевский А.Г.* Физико-химические свойства, структура и электрохимическое поведение жидких сплавов системы натрий–свинец (обзор) // *Журн. прикл. химии.* 1997. Т. 70. № 7. С. 1057.
7. *Calaway W.F., Saboungi M.-L.* Electrical Resistivity of the Na–Pb System: Measurements and Interpretation // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1983. V. 13. № 6. P. 1213.
8. *Meijer J.A., Geertsma W., van der Lugt W.* Electrical Resistivities of Liquid Alkali–Lead and Alkali–Indium Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1985. V. 15. № 4. P. 899.
9. *Van der Marel C., van Oosten A.B., Geertsma W., van der Lugt W.* The Electrical Resistivity of Liquid Li–Sn, Na–Sn, and Na–Pb Alloys: Strong Effects of Chemical Interactions // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. № 10. P. 2349.
10. *Matsunaga S., Tamaki S.* Compound-forming Effect in the Resistivity of Liquid Na–Pb Alloys // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983. V. 52. № 5. P. 1725.
11. *Matsunaga S., Ishiguro T., Tamaki S.* Thermodynamic Properties of Liquid Na–Pb Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1983. V. 13. № 3. P. 587.

12. *Ruppersberg H., Jost J.* Determination of the Heat Capacity of Liquid Alloys According to the $(\partial p/\partial T)$ Procedure: Pb/Na // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 151. P. 187.
13. *Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N.* Density, Thermal Expansion and Binary Diffusion Coefficients of Sodium–Lead Melts // *High Temp. – High Press.* 2013. V. 42. № 6. P. 493.
14. *Хайрулин А.Р., Станкус С.В.* Энтальпия и теплоемкость жидких сплавов $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ // *Теплофизика и аэромеханика.* 2023. Т. 30. № 6. С. 1223.
15. *Takeda S., Harada S., Tamaki S., Matsubara E., Waseda Y.* Structural Study of Liquid Na–Pb Alloys by Neutron Diffraction // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987. V. 56. № 11. P. 3934.
16. *Efanov A.D., Loginov N.I., Morozov V.A., Morozov A.V., Mikheyev A.S.* Investigation of Thermodynamic Properties of Sodium–Lead System // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. V. 98. № 032013. P. 1.
17. *Засорин И.И., Кузнецова Л.М., Кумской В.В., Логинов Н.И., Михеев А.С., Морозов А.В., Морозов В.А., Плетенец С.С., Тихомиров А.А.* Исследование свойств сплава натрий–свинец с целью выбора состава пожаробезопасного теплоносителя // *ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов.* 2008. № 4. С. 72.
18. *Круглов А.Б., Коновалов И.И., Тарасов Б.А., Харитонов В.С., Паредес Л.П.* Теплопроводность сплавов Pb–Na, Pb–Bi–Na при температурах 350–800°C // *Теплофизика и аэромеханика.* 2023. Т. 30. № 1. С. 133.
19. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Li–Pb Eutectic in the Temperature Range of 293–1273 K // *Fusion Eng. Des.* 2020. V. 152. 111456.
20. *Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш.* Измерение тепло- и температуропроводности жидкого свинца в интервале 601–1000 К // *Атомная энергия.* 2013. Т. 115. № 2. С. 74.
21. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* Thermal Conductivity of Lithium, Sodium, and Potassium in the Liquid State // *Phys. Chem. Liq.* 2020. V. 58. № 6. P. 760.
22. *Agazhanov A.Sh., Khairulin A.R., Abdullaev R.N., Stankus S.V.* Thermophysical Properties of Liquid K–Pb Alloys // *J. Eng. Thermophys.* 2021. V. 30. № 3. P. 365.
23. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Stankus S.V., Khairulin A.R.* Thermal Conductivity of the Cs–Pb System Liquid Alloys // *Phys. Chem. Liq.* 2023. V. 61. № 4. P. 253.
24. *Nguyen V.T., Enderby J.E.* The Electronic Structure of Lithium-based Liquid Semiconducting Alloys // *Phil. Mag.* 1977. V. 35. № 4. P. 1013.
25. *Meijer J.A., Vinke G.J.B., van der Lugt W.* Resistivity of Liquid Rb–Pb and Cs–Pb Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1986. V. 16. № 7. P. 845.
26. *Geertsma W., Dijkstra J., van der Lugt W.* Electronic Structure and Charge-transfer-induced Cluster Formation in Alkali-group-IV Alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1984. V. 14. № 8. P. 1833.

УДК 536.71

РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ИНДИЯ НА ОСНОВЕ ЗАКОНОВ ПОДОБИЯ, СВЯЗАННЫХ С ЛИНИЕЙ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

© 2024 г. Е. М. Апфельбаум

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: apfel_e@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 30.03.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Кривая сосуществования жидкость–газ (бинодаль) для индия на плоскости плотность–температура рассчитана с помощью законов подобия, связанных с линией единичного фактора сжимаемости, и численного моделирования методом погруженного атома. Для этого использовалась ранее разработанная модель, учитывающая общие асимптотические свойства бинодали, следующие из теории критических явлений и используемых законов подобия. Эта модель ранее была проверена для веществ с известной бинодалью и успешно применялась для ряда металлов, для которых положение бинодали и критических точек не может быть пока получено из измерений и более строгих методов расчета. Кроме этого, методом погруженного атома рассчитана плотность жидкости на линии кристаллизации индия при известных из измерений давлениях и температурах. Данные об этой плотности до сих пор отсутствовали в литературе.

DOI: 10.31857/S0040364424040042

ВВЕДЕНИЕ

Информация о фазовых границах различных веществ и систем играет важную роль как в фундаментальных, так и в прикладных задачах [1]. Это касается, в частности, кривой сосуществования жидкость–газ, или бинодали. К настоящему моменту времени накоплен большой объем расчетных и, главное, достаточно точных экспериментальных данных по положению этой фазовой границы для множества веществ (см., например, базу данных NIST [2]). Однако такая ситуация наблюдается для веществ, которые при нормальных условиях, т.е. при давлении $P = 1$ атм и температуре $T = 300$ К, являются газами или жидкостями. Такие вещества обладают сравнительно низкой температурой T_c критической точки (КТ), что позволяет провести необходимые измерения во всем нужном диапазоне давлений, температур и плотностей. Для металлов же, как и для большинства веществ, находящихся в кристаллической фазе при нормальных условиях, ситуация противоположная. Современные экспериментальные методы позволяют достаточно точно определить температуры ниже

приблизительно 5 кК [3], что не дает возможности измерить высокотемпературную часть бинодали для большинства металлов. Как результат, сейчас есть только два металла, у которых измерена вся бинодаль вместе с КТ. Это ртуть ($T_c = 1753$ К [4]) и цезий ($T_c = 1938$ К [5–7]).

Расчетные методы могут отчасти поправить ситуацию, но не всегда. Реальное вещество представляет собой смесь электронов и положительно заряженных ядер. В современной статистической физике уже давно получены строгие теоретические соотношения, однозначно связывающие термодинамические величины с межчастичным потенциалом взаимодействия системы [1]. Эти соотношения верны как для систем с классической, так и с квантовой статистикой частиц. При этом для расчета свойств классических систем на основе этих соотношений разработаны и успешно реализованы многочисленные методы численного моделирования (см., например, [8]). Поэтому если реальное вещество можно заменить некоторой системой классических частиц с заданным эффективным потенциалом взаимодействия, то задача о расчете бинодали решается в рамках таких числен-

ных методов при условии, что используемый потенциал (или потенциалы в случае многокомпонентных систем) описывает свойства системы в широком диапазоне плотностей, охватывая и газовую, и жидкую фазы. Все эти условия выполняются для газов и жидкостей, у которых в большинстве своем есть и данные измерений. Совершенно иная ситуация с металлами.

В отличие от обычных газов и жидкостей начальную квантовую кулоновскую смесь для металлов нельзя заменить на некоторую эквивалентную систему классических частиц. Точнее, пока не предложен метод, как это сделать во всем диапазоне плотностей и температур, требуемых для расчета бинадали. Существуют лишь отдельные, сравнительно небольшие области фазовой диаграммы, в которых свойства металла можно описать такой заменой. Это, например, метод погруженного атома (см. [9] и ссылки там), который описывает жидкий металл, представляя его как однокомпонентную систему с эффективным многочастичным потенциалом (ЕАМ, Embedded atom method). ЕАМ работает при не слишком высоких температурах и не слишком низких плотностях, но он не описывает более разреженные состояния, хотя такие попытки предпринимались [10]. Таким образом, чтобы построить бинадаль металла на основе строгой теории все же нужно решать в том или ином виде квантово-механическую задачу для начальной кулоновской смеси. Для этого в последние несколько десятилетий были разработаны так называемые первопринципные методы, например метод квантово-молекулярной динамики [11–15]. Но и эти методы пока еще хорошо описывают вещество только при сравнительно больших плотностях. Кроме этого, в них существуют и другие проблемы, связанные, например, с точностью описания обменно-корреляционного взаимодействия, которые лишь усиливаются при понижении плотности. Как результат, в настоящий момент времени нет расчетов бинадали этими методами, а есть лишь немногочисленные расчеты критической изотермы и оценки положения КТ [14, 15].

Таким образом, все еще остается актуальным применение более простых методов, построенных на соотношениях подобия и экстраполяции известных из измерений низкотемпературных данных. Такой подход уже давно применяется для оценки критических точек различных веществ [16–18]. Среди различных соотношений подобия одними из наиболее общих являются закономерности, связанные с линией единичного фактора сжимаемости на плоскости плотность–температура [19]. На их основе нами было разработано общее интерполяционное уравне-

ние для бинадали [20], которое было проверено на веществах с известной из измерений бинадалью, и установлено, что уравнение описывает эти данные с отклонением, не превышающим 5%. Кроме того, был разработан и метод его применения для металлов, который успешно применялся для ряда металлов, таких как алюминий, медь, уран, галлий, висмут [20–22]. В данной работе этот метод используется для построения бинадали индия на плоскости плотность–температура и оценки координат его критической точки, что и является основной целью данного исследования.

ЛИНИЯ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ И СООТНОШЕНИЯ ПОДОБИЯ

Линия единичного фактора сжимаемости относится к общему классу идеальных линий для разных величин. Для какой-либо физической величины ее значение вдоль соответствующей идеальной линии совпадает со значением для идеального газа при тех же параметрах. Поэтому линия единичного фактора сжимаемости определяется условием $Z(P, n, T) = 1$, где Z – фактор сжимаемости, P – давление, T – температура, n – концентрация частиц, ρ – плотность, т.е. $\rho = mn$, m – масса частицы. Давление P связано с n и T уравнением состояния $P = P(n, T)$. Это приводит к зависимости только от двух переменных, т.е. $Z(P, n, T) = Z(P(n, T), n, T) \rightarrow Z(n, T) = 1$. Так как, по определению, $Z = P/(nkT)$, то уравнение $Z(n, T) = 1$ определяет идеальную линию для давления. Аналогичные линии можно ввести и для других величин, например энтальпии или внутренней энергии [23]. Они возникали в различных задачах, начиная еще с 19-го столетия (см. исторический обзор в [24]). Их можно рассматривать не только на плоскости (n, T) , но и в любой другой паре координат [25]. Но именно в координатах (n, T) в начале 20-го столетия было обнаружено геометрическое подобие для линии $Z = 1$, позже подтвержденное и для других идеальных линий. Бачинский [26] был, по-видимому, первым, кто, используя уравнение Ван-дер-Ваальса (ВдВ) для описания своих экспериментов, обнаружил, что в этих координатах данный контур (линия $Z = 1$) является прямой линией для всех плотностей. Изначально эта прямолинейность рассматривалась лишь как частное свойство уравнения ВдВ, которое не применимо ко многим веществам. Позже появились новые экспериментальные данные, которые демонстрировали эту геометрическую форму и у веществ, не описываемых уравнением ВдВ [27]. Например, в настоящее время в последней версии базы данных

NIST [2] содержится около 150 веществ и лишь примерно у 10 из них эта линия не является прямой [28]. Кроме того, наличие универсальной геометрической формы у одной идеальной линии стимулировало поиск аналогичного подобия и у других идеальных линий. Уравнение ВдВ генерирует еще прямые линии для энтальпии и внутренней энергии, которые подтверждаются и для реальных веществ [23, 29]. Для некоторых других величин, таких как свободная энергия или химический потенциал, соответствующие им идеальные линии оказываются уже непрямыми, но их форма тоже описывается универсальными уравнениями [30]. Различные идеальные линии обладают целым рядом интересных свойств (см., например, [31, 32]). Далее рассматривается только линия $Z = 1$. И для нее приведем еще несколько необходимых для данного исследования фактов, полагая, что она обладает прямолинейной формой.

Для задания любой прямой линии достаточно двух параметров, например координат точек ее пересечения с осями координат. Для этих параметров уравнение линии $Z = 1$, если она прямая, запишется как

$$T/T_B + n/n_B = 1. \quad (1)$$

По уравнению ВдВ $T_B = a/b$, $n_B = 1/b$, где a , b – константы уравнения Ван-дер-Ваальса. Для других же систем определить эти параметры можно с помощью вириального разложения (ВР), которое является самым простым, теоретически строгим и работающим для любой однокомпонентной системы методом [1]. При малых плотностях в этом разложении по целым степеням плотности достаточно использовать лишь второй и третий вириальные коэффициенты (т.е. ограничить разложение квадратичным по плотности слагаемым), что позволяет выразить параметры T_B , n_B непосредственно через них [19, 24]. Тогда T_B оказывается ничем иным, как температурой Бойля, т.е. температурой, при которой обращается в ноль второй вириальный коэффициент. При больших плотностях требуется учет большего числа вириальных коэффициентов в ВР, что может делать его неприменимым, если эти коэффициенты неизвестны. Но линия $Z = 1$, получаемая в численных расчетах для модельных систем, в точности совпадает с линией, получаемой из ВР, ограниченного вторым и третьим коэффициентами (см., например, [33, 34]). Отметим, что эти коэффициенты (2-й и 3-й) также известны из измерений и для множества реальных веществ. Это позволяет сравнительно просто найти бойлевские параметры и использовать их для оценки положения КТ путем поиска соответствующих соотношений. Одно из таких со-

отношений, найденное в середине прошлого века, связывает фактор сжимаемости в критической точке и бойлевскую плотность:

$$Z_c = \frac{n_c}{n_B}, \quad (2)$$

где Z_c – фактор сжимаемости в критической точке, т.е. $P_c = (n_c)^2 k_B T_c / n_B$. Здесь и далее индекс c обозначает величины, относящиеся к КТ. Уравнение (2) известно как соотношение Тиммерманса [35, 36]. Его точность составляет ~10%. Еще одно, более точное соотношение, чья погрешность не превышает 5% (см. табл. 1 в [28]) практически для всех веществ из базы данных NIST [2], связывает уже собственно температуры и плотности:

$$\frac{n_c}{n_B} + \frac{T_c}{T_B} = S_1. \quad (3)$$

Значение $S_1 \approx 0.67$ для реальных веществ и двумерных модельных систем, хотя для 2D-систем оно может быть несколько ниже [34]. Помимо (2) и (3), линия $Z = 1$ обладает еще одним важным свойством.

Чтобы проиллюстрировать это свойство на рис. 1 представлена фазовая диаграмма C_4H_8O (тетрагидрофуран) с линией $Z = 1$. Экспериментальные данные для этого вещества были сравнительно недавно обработаны и по ним было построено так называемое референтное уравнение состояния [37], позволяющее воспроизводить различные свойства вещества с точностью, достигнутой в измерениях. Оно и использовалось для расчета данных, представленных на рис. 1.

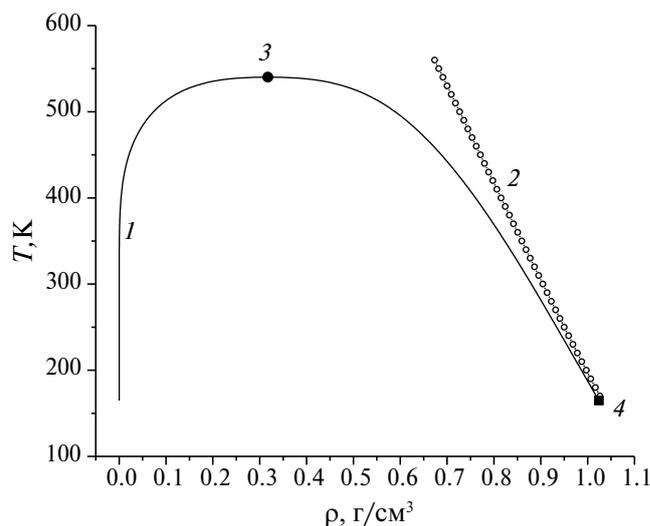


Рис. 1. Фазовая диаграмма C_4H_8O с линией $Z = 1$ по данным [37]: 1 – бинодаль жидкость–газ, 2 – линия $Z = 1$, 3 – критическая точка бинодали, 4 – тройная точка газ–жидкость–кристалл.

Аналогичные фазовые диаграммы получают-ся и для многих других веществ [19, 27]. Кон-тур $Z = 1$ действительно является прямой лини-ей (отклонение от прямолинейной зависимости, посчитанное по методу наименьших квадратов не превышает 2%). Кроме того, визуально линия $Z = 1$ касается жидкой ветви бинодали в трой-ной точке, что можно считать проявлением еще одного свойства этой идеальной линии. Оно мо-жет быть доказано строго из точных термоди-намических соотношений, как было показано в [35] и позже в [38]. Более точная его формулиров-ка следующая: линия $Z = 1$, независимо от своей геометрической формы, является касательной к гипотетическому продолжению жидкой ветви бинодали за тройную точку при $T \rightarrow 0$. Таким об-разом, контур $Z = 1$ описывает асимптотическое поведение бинодали при низких температурах, причем даже для тех веществ и систем, для кото-рых это уже не прямая линия. Данное асимпто-тическое свойство нарушается, когда становят-ся существенными квантовые эффекты, но для большинства веществ это происходит при очень низких температурах (порядка нескольких кель-винов). Поэтому для них прямолинейную зави-симость (1) можно рассматривать как асимпто-тику жидкой ветви бинодали при $T \rightarrow 0$.

Помимо (1) известны и асимптотические за-висимости бинодали в других предельных случа-ях. При $T \rightarrow T_c$ теория критических явлений [1] дает скэйлинговую зависимость для разности плотностей, т.е. $(n_L - n_G) \sim \tau^\beta$, $\tau = 1 - T/T_c$. Здесь и далее индексы L и G относятся к величинам на жидкой и газовой ветвях бинодали, а $\beta = 0.326$ – универсальный критический индекс, чье зна-чение одинаково практически для всех веществ и систем в трехмерном пространстве. Для газо-вой ветви бинодали из уравнения Клапейро-на–Клаузиуса при $T \rightarrow 0$ следует зависимость $n_G(T) \sim \exp(-\text{const}/T)$ [1], где const соответствует некоторой теплоте парообразования. Эти асим-птотики были использованы для построения об-щего интерполяционного уравнения для обеих ветвей бинодали [20]. Для этого также была при-влечена процедура симметризации бинодали от-носительно ее диаметра на основе изоморфиз-ма между решеточными и непрерывными систе-мами, предложенного в [39]. Вид построенного уравнения:

$$n_{L,G} = \frac{n_{2D}}{2} \left\{ 1 \pm \left[1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{1-\tau}\right) \right]^\beta \right\}, \quad (4)$$

$$\tau = 1 - T/T_c,$$

$$n_{2D} = 2n_c + A\tau + B\tau^{2\beta},$$

$$A = \frac{n_B}{1-2\beta} \left[\frac{T_c}{T_B} - 2\beta \left(1 - 2 \frac{n_c}{n_B} \right) \right],$$

$$B = \frac{n_B}{1-2\beta} \left[1 - 2 \frac{n_c}{n_B} - \frac{T_c}{T_B} \right].$$

Индекс $2D$ обозначает удвоенную плотность на диаметре бинодали, т.е. $n_{2D} = n_L + n_G$. Урав-нение (4) содержит один подгоночный параметр $q = Q/(k_B T_c)$, где Q – это некоторая эффективная теплота испарения, которая как раз и возникает из-за приведенной выше асимптотики для газо-вой ветви бинодали, которая является следстви-ем уравнения Клапейрона–Клаузиуса. В [20] уравнение (4) проверялось на веществах из [2] с известными критическими и бойлевскими пара-метрами, а так же положением бинодали. Пара-метр q при этом определялся из условия мини-мизации ошибки, даваемой уравнением (4), по отношению к точным данным. В результате ока-залось, что (4) имеет погрешность не более 4%, а Q оказалась по значению очень близкой к вели-чине теплоты испарения при $P = 1$ атм. Такая хо-рошая точность для веществ с известной бино-далью стимулировала разработку методики при-менения уравнения (4) для металлов и других веществ, для которых кривая насыщения неиз-вестна или известна лишь ее низкотемператур-ная часть (см. следующий раздел). Для таких ве-ществ в (4) помимо q неизвестными параметра-ми являются еще два бойлевских параметра и координаты КТ. Об определении бойлевских па-раметров для индия сказано ниже. А из двух кри-тических параметров один, например r_{0c} , мож-но исключить с помощью соотношения (3). Тог-да T_c и q можно определить с помощью соответ-ствующей процедуры минимизации, разрабо-танной в [20].

Перед тем как перейти к описанию приме-нения (4) для индия, заметим следующее. Лю-бой металл изначально является многокомпо-нентной системой, что ведет к неоднозначно-сти в определении фактора сжимаемости Z в са-мом общем случае [40], так как для многокомпо-нентной системы можно ввести несколько плот-ностей: свою для каждой компоненты. Кроме этого, важную роль в металлах всегда играют ку-лоновские компоненты – электроны и положи-тельные ионы, взаимно компенсирующие заряд друг друга. Для кулоновских компонентов тоже существует аналог вириального разложения, но с нецелыми степенями плотности [41]. В резуль-тате, если рассмотреть предел низких плотно-стей, то для любой системы, содержащей эти ку-лоновские компоненты, уже не получится пря-молинейного контура для линии $Z = 1$ [42]. Та-кая ситуация наблюдается для низкотемпера-

турной плазмы металлов при сравнительно низких плотностях [42], и в случае плазмы ртути она подтверждена экспериментально [43]. Но при повышении плотности и переходе в жидкий металл появляется возможность рассматривать металл как однокомпонентную систему, состоящую из некоторых модельных частиц, взаимодействующих с некоторым многочастичным потенциалом. Именно такой подход используется в упомянутом выше методе ЕАМ. Поэтому далее рассматривается контур $Z = 1$ именно в жидкой области и используется обычное определение фактора сжимаемости $Z = P/(nT) = m_a P/(\rho T)$, m_a — это масса частицы (или атома).

Прямолинейность линии $Z = 1$ при любых плотностях на всей плоскости $n-T$ доказана строго лишь для случая уравнения Ван-дер-Ваальса. Также укажем, что при $n \rightarrow 0$ прямолинейная форма линии для любой однокомпонентной системы следует из вириального разложения, которое при этих условиях можно ограничить квадратичным по плотности слагаемым, см. [23, 24, 33]. При конечных же (ненулевых) плотностях для произвольной системы или вещества линейная форма контура $Z = 1$ пока никак не обоснована теоретически. Численные расчеты для модельных систем [33, 34] с заданными потенциалами взаимодействия показали, что форма линии $Z = 1$ связана с параметрами потенциала взаимодействия. Существуют области значений этих параметров, в которых при росте плотности линия $Z = 1$ перестает быть прямой, и другие области, в которых она таковой остается. Поэтому для каждой конкретной системы эту прямолинейность следует проверять отдельно, и, если она выполняется, тогда можно использовать соотношения (1)–(4).

ЛИНИЯ $Z = 1$ И БИНОДАЛЬ ИНДИЯ

Приведем основные параметры индия. Его плотность при нормальных условиях $\rho_0 = 7.31$ г/см³. Он обладает сравнительно низкой температурой плавления $T_m = 429.55$ К. Близкими по значениям T_m обладают и изучавшиеся ранее галлий и висмут [21, 22], но у индия не наблюдается «обратного» плавления при этих условиях, как у Ga и Bi. Плотность жидкого индия при T_m меньше плотности кристалла: 7.02 г/см³ и 7.16 г/см³ [44]. Температура кипения при одной атмосфере у индия 2345 К [45]. Приблизительно до этой температуры в области жидкости имеются многочисленные данные измерений, которые позволяют построить для жидкости достаточно точное уравнение состояния [46]. Также в этой области измерена и линия плавление–кристаллизация [47–49], но без данных о плотности жидкости на этой линии. Такое

обилие данных позволило построить ЕАМ для индия [50], который используется в настоящей работе для расчета положения линии $Z = 1$ в области жидкости.

Параметры моделирования были ранее подобраны для других металлов [20–22], и они подошли и для индия. Использовалось моделирование методом Монте-Карло в каноническом ансамбле [8]. Он позволяет рассчитать давление как функцию от температуры. Поэтому если фиксировать температуру и менять плотность, то можно найти точку, в которой достигается равенство $Z = 1$. Для настоящих расчетов использовались $N = 1000$ – 2000 частиц, случайно размещенных в кубической ячейке с длиной ребра $L = (N/n)^{1/3}$ ($n = \rho/m_a$). Первые 300 конфигураций Монте-Карло использовались для достижения равновесия в системе, а следующие 700 конфигураций — для осреднения. Одна конфигурация состоит из смещения всех N частиц. Радиус обрезания парной части ЕАМ брался как максимально возможный, т.е. $L/2$. При расстояниях, больших $L/2$, использовалось стандартное условие равенства парной корреляционной функции единице [8].

В [50] область применимости потенциала ограничивалась $T \leq T_{up} = 3000$ К. Расчеты проводились вплоть до $T = 4000$ К, но при $T > T_{up}$ начинали наблюдаться отклонения линии $Z = 1$ от прямолинейной зависимости (рис. 2). В диапазоне $T_m \leq T \leq T_{up}$ метод наименьших квадратов показал, что точки, рассчитанные с этим ЕАМ, отклоняются от прямолинейной зависимости не более чем на 1%, аналогично случаю висмута [22]. Это позволило экстраполировать такую линейную зависимость к осям координат (пунктирная линия на рис. 2) и найти значения бойлевских параметров: $T_B = 12961$ К и $\rho_B = 7.2$ г/см³. Заметим, что $\rho_B \approx \rho_0$, как и для многих других веществ и не только металлов [19, 24].

Для применения уравнения (4) далее нужно определиться с низкотемпературными данными, по которым проводится минимизация. Это прежде всего давление насыщенных паров $P_{sat}(T)$, измеренное для многих металлов, включая индий, до температуры кипения, т.е. при $P \leq 1$ атм, $T \leq 2345$ К [45]. Используя уравнение состояния одноатомного идеального газа, справедливое при этих условиях, из $P(T)$ можно легко пересчитать плотность на газовой ветви бинодали как $\rho_G(T) = P_{sat}(T)m_a/(k_B T)$. В качестве же $\rho_L(T)$ использовались референтные данные [51] по объемному расширению жидкого индия, полученные при $P \sim 1$ атм и в диапазоне температур $T_m \leq T \leq 1100$ К. В силу малой сжимаемости любой жидкости, включая и металлы, такие дан-

ные вполне могут рассматриваться как лежащие на жидкой ветви бинодали [3]. Они представлены на рис. 2 символами 5.

Далее применялось уравнение (4) и вычислялись плотности на газовой и жидкой ветвях бинодали при $T \leq 1100$ К. Для этого варьировались значения q и T_c в (4) и находились оптимальные значения этих параметров, для которых разница между рассчитанными и измеренными плотностями была наименьшей. Формулы для такой минимизации приведены в [20]. Критическая плотность определялась далее из соотношения (3). Таким образом, определены все необходимые параметры, т.е. бойлевские, критические и q . Это позволяет построить по уравнению (4) бинодаль во всем диапазоне температур. Результаты представлены на рис. 2, где бинодаль показана в диапазоне от тройной точки (практически совпадающей с точкой плавления при $T_m = 429.55$ К) до критической. Параметр $q = 4.96$ и, соответственно, $Q = 227.78$ кДж/моль, а справочная теплота парообразования при $P = 1$ атм $Q = 231.8$ кДж/моль [45]. Критическое давление оценивалось по соотношению Тиммерманса (2). Координаты КТ, полученные в этой работе, вместе с оценками других авторов представлены в табл. 1.

Оценки [53] и [17] представляют собой наибольшие и наименьшие значения по всем трем координатам КТ табл. 1. При этом фактор сжимаемости в [53] тоже наибольший и соответствует скорее ртути, чем остальным металлам. В то же время Z_c , по оценкам, находится приблизительно на одном уровне значений, более близких щелочным металлам [7], где $Z_c \sim 0.2$. В целом же оценка координат критической точки близка к ранее полученным из [18, 52]. Отметим также, что зависимость $P_{\text{sat}}(T)$ из [45], хорошо описывается соотношением

$$P_{\text{sat}}(T) = \exp(23.98998 - 28253.13116/T), \quad (5)$$

[P] = Па, [T] = К до $T = 2345$ К. Если экстраполировать ее к полученной $T_c = 5528$ К, то это даст $P_c = 1.581$ кбар, что с учетом общего разброса значений P_c в табл. 1 неплохо согласуется с оценкой в данной работе. Поэтому зависимость для $P_{\text{sat}}(T)$ можно использовать для оценки давления насыщения и при $T > 2345$ К.

На рис. 2 представлены также линии плавления и кристаллизации по данным измерений [47, 48]. В обеих работах, как уже говорилось выше, приводятся давление, температура и плотность кристаллической фазы, но нет плотности жидкой фазы. Причем не удалось обнаружить эту величину и в любых других опубликованных исследованиях, за исключением, конечно, точки плавления при $T_m = 429.55$ К. Поэтому здесь рассчита-

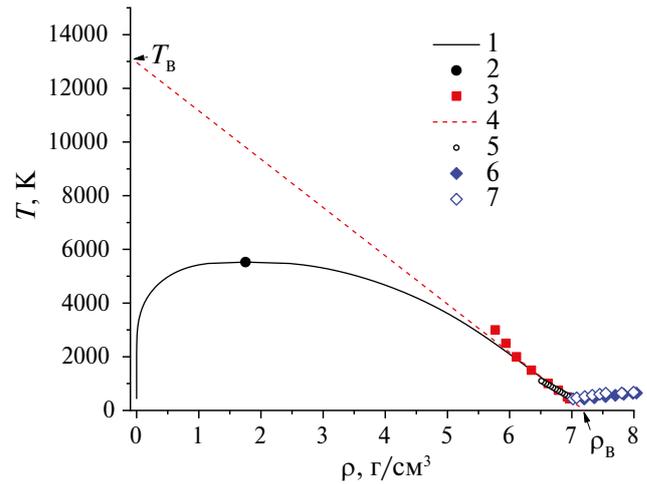


Рис. 2. Фазовая диаграмма индия: 1 – бинодаль, рассчитанная по (4); 2 – критическая точка; 3 – линия $Z = 1$, рассчитанная в данной работе с потенциалом [50]; 4 – линейная подгонка по точкам предыдущей линии для определения ρ_B и T_B ; 5 – плотность жидкого индия при $P \sim 1$ атм по данным измерений [51]; 6 – плотность твердой фазы на линии плавления по данным измерений [48, 49]; 7 – плотность жидкой фазы на линии плавления, рассчитанная в настоящей работе.

Таблица 1. Оценки координат критической точки индия по данным разных авторов

T_c , К	ρ_c , г/см ³	P_c , кБар	Z_c	Источник
4377	0.33	0.301	0.28	[17]
6420	1.84	2.430	0.28	[18]
4520	2.00			[52]
7000	2.088	4.00	0.39	[53]
5528	1.753	1.708	0.24	Данная работа

Таблица 2. Линия плавления–кристаллизации индия и данные измерений P , T , ρ_{cryst} [47] при $T \leq 639.5$ К и [48] при $T > 639.5$ К

T , К	P , ГПа	ρ_{cryst} , г/см ³	ρ_{liq} , г/см ³
429.55	0.0001	7.160	7.050
470.4	1.0	7.363	7.078
519.9	2.0	7.544	7.210
564.6	3.0	7.700	7.329
604.8	4.0	7.836	7.449
639.5	5.0	7.983	7.548
650.0	7.15	8.040	7.804
680.0	9.09	8.140	7.994
740.0	11.08	8.320	8.174
750.0	11.81	8.360	8.236

Примечание. ρ_{liq} – расчет (cryst – кристалл, liq – жидкость).

на плотность жидкости с помощью того же ЕАМ [50], т.е. по измеренным P и T . При $T = T_m$ этот потенциал дает величину 7.05 г/см^3 , хорошо согласующуюся с экспериментальным значением 7.02 г/см^3 . Остальные же точки представлены на рис. 2 в виде символов 7. В табл. 2 приведены данные измерений [47, 48] и настоящих расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе соотношений подобия для линии единичного фактора сжимаемости ($Z = 1$) построена бинадаль жидкость–газ для индия. Для этого использовалось ранее разработанное интерполяционное уравнение, которое учитывает асимптотическое поведение бинадали, задаваемое теорией скэйлинга, уравнением Клапейрона–Клаузиуса и законами подобия, связанными с линией $Z = 1$. Параметры линии определялись путем численного моделирования методом погруженного атома. Координаты критической точки тоже были оценены и оказались близки к одной из ранее существовавших оценок, как и значение Z_c . Кроме того, с тем же потенциалом были рассчитаны и плотности жидкости на линии кристаллизации в зависимости от температуры, данные по которой ранее отсутствовали в литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
2. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G.* NIST Standard Reference Database #69. In: NIST Chemistry WebBook / Eds. Lindstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg, MD: NIST, 2004. <http://webbook.nist.gov>.
3. *Gathers R.G.* Dynamic Methods for Investigating Thermophysical Properties of Matter at Very High Temperatures and Pressures // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49. № 4. P. 341.
4. *Кикоин И.К., Сенченков П.* Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0–2000 с и давлений 200–500 атмосфер // ФММ. 1967. Т. 24. Вып. 5. С. 843.
5. *Jünger J., Knuth B., Hensel F.* Observation of Singular Diameter in the Coexistence Curve of Metals // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 20. P. 2160.
6. *Кожевников В.Ф.* Уравнение состояния и скорость звука в цезии при температурах до 2200 К и давлениях до 60 МПа // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 2. С. 541.
7. *Hensel F., Hohl G.F., Schaumloffel D., Pilgrim W.C.* Empirical Regularities in the Behavior of the Critical Constants of Fluid Alkali Metals // Z. Phys. Chem. 2000. V. 214. № 6. P. 823.
8. *Frenkel D., Smit B.* Understanding of Molecular Simulation: from Algorithms to Applications. N.Y.: Acad. Press, 2002.
9. *Белашенко Д.К.* Имеет ли модель погруженного атома предсказательную силу? // УФН. 2020. Т. 190. № 12. С. 1233.
10. *Zhukhovitskii D.I., Zhakhovskii V.V.* Thermodynamics and the Structure of Clusters in the Dense au Vapor from Molecular Dynamics Simulation // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. 224705.
11. *Mattsson A.E., Schultz P.A., Desjarlais M.P., Mattsson T.R., Leung K.* Designing Meaningful Density Functional Theory Calculations in Materials Science – A Primer // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2005. V. 13. № 1. R1.
12. *Car R., Parrinello M.* Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-functional Theory // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 22. P. 2471.
13. *Marx D., Hutter J.* Ab initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2009.
14. *Miljacic L., Demers S., Hong Q.-J., van de Walle A.* Equation of State of Solid, Liquid and Gaseous Tantalum from First Principles // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 133.
15. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* Consistent Interpretation of Experimental Data for Expanded Liquid Tungsten near the Liquid-gas Coexistence Curve // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 2. 024205.
16. *McGonigal P.J., Kirshenbaum A.D., Grosse A.V.* The Liquid Temperature Range, Density, and Critical Constants of Magnesium // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 4. P. 737.
17. *Gates D.S., Thodos G.* The Critical Constants of the Elements // AIChE J. 1960. V. 6. № 1. P. 50.
18. *Фортвов В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А.* Оценка параметров критических точек // ТВТ. 1975. Т. 13. № 6. С. 984.
19. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Correspondence between the Critical and the Zeno-line Parameters for Classical and Quantum Liquids // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 11. P. 3521.
20. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Wide-range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 35. P. 11825.
21. *Apfelbaum E.M.* The Zeno Line and Binodal for Ga // J. Mol. Liq. 2018. V. 263. P. 237.
22. *Анфельбаум Е.М.* Расчет бинадали висмута на основе законов подобия для линии единичного фактора сжимаемости // ТВТ. 2021. Т. 59. № 26. С. 507.
23. *Недостун В.И.* Асимптотические свойства идеальных кривых на термодинамической поверхности // ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 79.
24. *Ben-Amotz D., Herschbach D.R.* Correlation of Zeno ($Z = 1$) Line for Supercritical Fluids with Vapor-liquid Rectilinear Diameters // Isr. J. Chem. 1990. V. 30. P. 59.
25. *Urschel M., Stephan S.* Determining Brown's Characteristic Curves Using Molecular Simulation // J. Chem. Theory Comp. 2023. V. 19. № 5. P. 1537.

26. *Batchinski A.* Abhandlungen uber zustandsgleichung. Abh. i: der orthometrische Zustand // *Ann. der Phys.* 1906. Bd. 19. S. 307.
27. *Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I.* Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton, and Xenon. Berlin: Hemispere, 1988.
28. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Systematization of the Critical Parameters of Substances Due to Their Connection with Heat of Evaporation and Boyle Temperature // *Int. J. Thermophys.* 2020. V. 41. № 1. P. 8.
29. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Regarding the Universality of Some Consequences of the van der Waals Equation in the Supercritical Domain // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. № 25. P. 7750.
30. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Similarity Laws for the Lines of Ideal Free Energy and Chemical Potential in Supercritical Fluids // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. № 37. P. 8802.
31. *Недостун В.И.* Идеальные кривые: термодинамика, геометрия, использование. Одесса: Изд. центр, 2021.
32. *Deiters U.K., Neumaier A.* Computer Simulation of the Characteristic Curves of Pure Fluids // *J. Chem. Eng. Data.* 2016. V. 61. № 8. P. 2720.
33. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Confirmation of the Critical Point-Zeno-line Similarity Set from the Numerical Modeling Data for Different Interatomic Potentials // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. 214111.
34. *Apfelbaum E.M.* The Ideal Lines on the Phase Diagrams of Liquids in 2D Space // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 334. P. 116088.
35. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988.
36. *Timmemans J.* Physical-chemical Constants of Pure Organic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1950.
37. *Fiedler F., Karog J., Lemmon E.W., Thol M.* Fundamental Equation of State for Fluid Tetrahydrofuran // *Int. J. Thermophys.* 2023. V. 44. P. 153.
38. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., Martynov G.A.* Triangle of Liquid-gas States // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 16. P. 8474.
39. *Kulinskii V.L.* Simple Geometrical Interpretation of the Linear Character for the Zeno-line and the Rectilinear Diameter // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 8. P. 2852.
40. *Воробьев В.С., Апфельбаум Е.М.* Обобщенные законы подобия на основе некоторых следствий уравнения Ван-дер-Ваальса // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 2. С. 186.
41. *Röpke G., Dornheim T., Vorberger J., Blaschke D., Mahato B.* Virial Coefficients of the Uniform Electron Gas from Path-integral Monte Carlo Simulations // *Phys. Rev. E.* 2024. V. 109. № 2. 025202.
42. *Апфельбаум Е.М.* Линия единичного фактора сжимаемости в низкотемпературной плазме металлов // *Физика плазмы.* 2023. Т. 49. С. 789.
43. *Фокин Л.Р., Попов В.Н.* Общая функция единичного фактора сжимаемости для жидкой и газообразной ртути // *ТВТ.* 2013. Т. 51. № 4. С. 520.
44. *Шишов С.М.* Плавление при высоких давлениях // *УФН.* 1968. Т. 96. № 3. С. 467.
45. *Физические величины.* Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1990.
46. *Li H., Sun Y., Li M.* Equation of State of Liquid Indium under High Pressure // *AIP Adv.* 2015. V. 5. 097163.
47. *Kraut E.A., Kennedy G.C.* New Melting Law at High Pressures // *Phys. Rev.* 1966. V. 151. № 2. P. 668.
48. *Errandonea D.* The Melting Curve of Ten Metals up to 12 GPa and 1600 K // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. 033517.
49. *Ayrinhac S., Gauthier M., Morand M. et al.* Determination of Indium Melting Curve at High Pressure by Picosecond Acoustics // *Phys. Rev. Mater.* 2022. V. 6. 063403.
50. *Белащенко Д.К.* Молекулярно-динамическое моделирование жидкого индия // *ЖФХ.* 2021. Т. 95. № 12. С. 1804.
51. *Assael M.J., Armyra I.J., Brillo J., Stankus S.V., Wu J., Wakeham W.A.* Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium and Zinc // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2012. V. 41. № 3. 033101.
52. *Мартынюк М.М.* Оценка критической точки металлов на основе обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса // *ЖФХ.* 1998. Т. 72. № 1. С. 19.
53. *Pottlacher G., Neger N., Jager H.* Determination of Thermophysical Properties of Indium in the Range 2300–7000 K by a Submicrosecond Pulse-heating Method // *High Temp.—High Press.* 1991. V. 23. P. 43.

УДК 536.7

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СПЛАВА ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

© 2024 г. Н. Н. Середкин¹, К. В. Хищенко^{1, 2, 3, *}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

³Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

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

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 23.07.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Работа посвящена теоретическому описанию термодинамических характеристик сплава гафния и циркония в области высоких давлений и температур при ударном сжатии. Предложена простая модель для термического и калорического уравнений состояния компонентов сплава. В рамках предположения о равенстве температур и давлений в компонентах проведен расчет ударной адиабаты для сплава гафний–цирконий. Результаты расчета показаны в сравнении с имеющимися данными экспериментов с ударными волнами. Полученные уравнения состояния гафния, циркония и их сплава могут быть использованы для моделирования динамики различных процессов при высоких плотностях энергии.

DOI: 10.31857/S0040364424040052

ВВЕДЕНИЕ

Описание термодинамических свойств материалов в условиях высокой концентрации энергии необходимо при построении численных моделей динамики интенсивных импульсных процессов [1–3]. В таких процессах, как взаимодействие лазерного излучения [4–10] или потоков частиц высокой плотности мощности с конденсированным веществом [11–16], электрический взрыв проводников при быстром нагреве мощным импульсом тока [17–21], высокоскоростное соударение тел [22–26], реализуются состояния среды в широком диапазоне давлений и температур. Уравнения состояния материалов требуются в моделировании возникающих при этом физических явлений для замыкания системы уравнений движения [27–30].

Интерес к описанию поведения тугоплавких металлов (в частности, гафния [2, 27, 31–41] и циркония [2, 27, 36, 42–55]) и их смесей с разными компонентами [56–62] при высоких давлениях и температурах обусловлен их широким применением в качестве элементов конструкций, несущих интенсивные силовые и тепловые нагрузки.

В настоящей работе предлагается простая модель термодинамики металлов в широкой области изменения плотностей и температур, на ее основе строятся уравнения состояния гафния и циркония, а также проводятся расчеты термодинамических характеристик сплава гафний–цирконий при ударно-волновом воздействии.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ

Термическое и калорическое уравнения состояния металлов задаются в виде сумм

$$P(V, T) = P_c(V) + P_a(V, T) + P_e(V, T), \quad (1)$$

$$E(V, T) = E_c(V) + E_a(V, T) + E_e(V, T), \quad (2)$$

где P – давление, E – удельная внутренняя энергия, V – удельный объем, T – температура. Первые слагаемые в правых частях (1) и (2) – зависимости давления и внутренней энергии при нулевой температуре ($T = 0$) от V , вторые и третьи – тепловой вклад ионов и электронов соответственно.

Давление и внутренняя энергия при $T = 0$ задаются в виде функций от удельного объема (аналогично [9, 22, 40, 55, 63, 64]):

$$P_c(V) = B_{0c} \frac{\zeta^{m+1} - \zeta^{n+1}}{m-n}, \quad (3)$$

$$E_c(V) = \frac{B_{0c} V_{0c}}{mn} \left(\frac{n\zeta^m - m\zeta^n}{m-n} + 1 \right), \quad (4)$$

где $\zeta = V_{0c}/V$; V_{0c} и B_{0c} – удельный объем и модуль объемного сжатия при $T=0$ и $\zeta=1$; m и n – параметры (константы).

Тепловой вклад ионов определяется в квази-гармоническом приближении [27, 65]

$$P_a(V, T) = \frac{\sigma}{V_0} RT \frac{3\theta^2 \gamma + T_a \sigma^{2/3} T}{\theta^2 + T_a \sigma^{2/3} T}, \quad (5)$$

$$E_a(V, T) = \frac{3}{2} RT \frac{2\theta^2 + T_a \sigma^{2/3} T}{\theta^2 + T_a \sigma^{2/3} T}, \quad (6)$$

где $\sigma = V_0/V$; V_0 – удельный объем при нормальных условиях ($T_0 = 293$ К, $P_0 = 0.1$ МПа); $T_a = 0.1$ К; R – удельная газовая постоянная, $R = R_A/M$, R_A – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса. Зависимости для характеристической температуры θ и ее производной $\gamma = d \ln \theta / d \ln \sigma$ в (5) и (6) формулируются аналогично [66–69]:

$$\theta(V) = \theta_0 \sigma^{2/3} \exp \left[(\gamma_0 - 2/3) \frac{\delta_n + \ln^2 \sigma_m}{\sqrt{\delta_n}} \times \right. \\ \left. \times \left(\arctg \frac{\ln \sigma - \ln \sigma_m}{\sqrt{\delta_n}} + \arctg \frac{\ln \sigma_m}{\sqrt{\delta_n}} \right) \right], \quad (7)$$

$$\gamma(V) = 2/3 + (\gamma_0 - 2/3) \frac{\delta_n + \ln^2 \sigma_m}{\delta_n + \ln^2(\sigma/\sigma_m)}, \quad (8)$$

где γ_0 , δ_n и σ_m – константы; $\theta_0 = 1$ кК.

Тепловой вклад электронов задается в форме [68, 69]

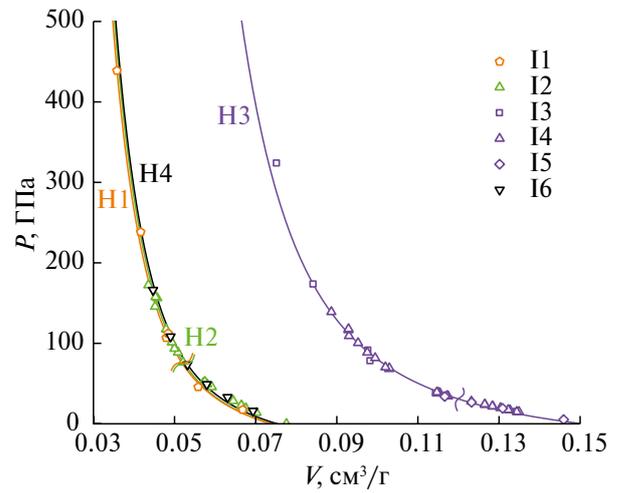
$$P_e(V, T) = \frac{\gamma_{e0}}{V_0} \frac{1}{2} \beta_{e0} \sigma^{1-\gamma_{e0}} T^2, \quad (9)$$

$$E_e(V, T) = \frac{1}{2} \beta_{e0} \sigma^{-\gamma_{e0}} T^2, \quad (10)$$

где β_{e0} и γ_{e0} – константы.

Расчетные ударные адиабаты гафния и циркония представлены на рисунке в сопоставлении с имеющимися результатами измерений ударной сжимаемости образцов этих металлов [31, 33, 43, 44]. Ударные адиабаты металлов рассчитывались путем решения системы уравнений состояния (1)–(10) и уравнения сохранения энергии при ударном сжатии [1]

$$E = E_0 + \frac{1}{2}(P + P_0)(V_{00} - V), \quad (11)$$



Давление в зависимости от удельного объема при ударном сжатии гафния, циркония и их сплава: сплошные линии – результаты расчетов по представленным уравнениям состояния для образцов гафния с $\rho_{00} = 13.16$ (H1) и 12.89 г/см³ (H2), циркония с $\rho_{00} = 6.51$ г/см³ (H3) и их сплава с $\rho_{00} = 12.83$ г/см³ (H4); маркеры – экспериментальные данные (I1 – [31]; I2, I4 – [33]; I3 – [43]; I5 – [44]; I6 – [58]); волнистые линии – примерное положение нижних границ областей β -фаз гафния и циркония на ударных адиабатах.

Константы уравнений состояния для гафния и циркония

Параметр	Гафний	Цирконий
M , г/моль	178.49	91.224
V_0 , см ³ /г	0.073746	0.1506
V_{0c} , см ³ /г	0.072953	0.149501
B_{0c} , ГПа	109.656	91.9603
m	0.33	0.53
n	0.3	0.55
γ_0	2.1	1.25
δ_n	16	16
σ_m	0.9	0.9
β_{e0}	0.01205	0.0067
γ_{e0}	0.43	0.45

где E , P и V – характеристики состояния образца за фронтом ударной волны; E_0 , P_0 и V_{00} – перед ним.

Анализ рисунка свидетельствует о хорошем согласии расчетных кривых с экспериментальными точками выше 77 (для гафния) и 34 ГПа (для циркония), соответствующими областям объемно-центрированной кубической кристаллической β -фазы и расплава металлов при ударно-волновом воздействии.

Константы уравнений состояния (1)–(10) гафния и циркония, приведенные в таблице, выбраны из условия оптимального описания имеющихся для этих металлов экспериментальных данных при высоких давлениях.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СПЛАВА ГАФНИЙ–ЦИРКОНИЙ

Термодинамические характеристики сплава (смеси) можно найти на основе предположения о равенстве температур и давлений в его компонентах [29, 59, 61, 62, 70]. При этом удельный термодинамический потенциал (энергия Гиббса) сплава определяется в виде суммы

$$G(P, T) = \sum_{i=1}^N \alpha_i G_i(P, T), \quad (12)$$

где α_i – массовая доля i -го компонента, G_i – удельный термодинамический потенциал i -го компонента, N – число компонентов. Тогда энтропия $S = -(\partial G / \partial T)_P$, удельный объем $V = (\partial G / \partial P)_T$ и удельная внутренняя энергия $E = G + TS - PV$ для сплава получаются из (12) также в виде сумм:

$$S(P, T) = \sum_{i=1}^N \alpha_i S_i(P, T),$$

$$V(P, T) = \sum_{i=1}^N \alpha_i V_i(P, T), \quad (13)$$

$$E(P, T) = \sum_{i=1}^N \alpha_i E_i(P, T), \quad (14)$$

где величины с индексами i соответствуют i -му компоненту смеси.

При заданном давлении P температура T и удельный объем V (13) ударно-сжатого сплава определяются путем решения системы из термических уравнений состояния компонентов $P_i(V_i, T) = P$ и уравнения сохранения энергии (11), в котором E задается уравнением (14) и калорическими уравнениями состояния компонентов $E_i = E_i(V_i, T)$.

Ударная адиабата образцов сплава гафния ($\alpha_{\text{Hf}} = 0.98$) и циркония ($\alpha_{\text{Zr}} = 0.02$) с исходной плотностью $\rho_{00} = 12.83 \text{ г/см}^3$ ($V_{00} = 1/\rho_{00}$), рассчитанная в рамках представленного подхода, приведена на рисунке в сопоставлении с экспериментальными данными [58]. Этот рисунок иллюстрирует хорошее согласие результатов расчета с имеющимися ударно-волновыми данными для сплава гафний–цирконий при высоких давлениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные уравнения состояния гафния и циркония хорошо согласуются с имеющими-

ся данными ударно-волновых экспериментов при высоких давлениях и температурах. Предложенная модель термодинамического потенциала сплава позволяет на основе этих уравнений состояния компонентов адекватно описать поведение сплава гафний–цирконий при ударном сжатии. Разработанные уравнения состояния металлов и их сплава могут быть использованы при численном моделировании динамики различных процессов при высоких плотностях энергии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00713, <https://rscf.ru/project/19-19-00713/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
2. McQueen R.G., Marsh S.P., Taylor J.W., Fritz J.N., Carter W.J. The Equation of State of Solids from Shock Wave Studies // High-Velocity Impact Phenomena / Ed. Kinslow R. N.Y.: Acad. Press, 1970. P. 293.
3. Бушман А.В., Канель Г.И., Ну А.Л., Фортвов В.Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1988.
4. Руденко В.Н. Об испарении вещества под действием излучения лазера // ТВТ. 1967. Т. 5. № 5. С. 877.
5. Гуськов С.Ю., Красюк И.К., Семенов А.Ю., Стучебрюхов И.А., Хищенко К.В. Извлечение ударной адиабаты металлов по характеристикам затухания ударной волны в лазерном эксперименте // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. № 8. С. 525.
6. Борейшо А.С., Джгамадзе Г.Т., Зыбина В.В., Моисеев А.А., Савин А.В., Смирнов П.Г., Смоленцев С.С., Тимофеев В.А., Третьяк П.С. Микроуровневое моделирование теплофизических и гидродинамических процессов селективного лазерного сплавления // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 108.
7. Хохлов В.А., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Ашитков С.И., Ситников Д.С., Хищенко К.В., Петров Ю.В., Манохин С.С., Неласов И.В., Шепелев В.В., Колобов Ю.Р. Плавление титана ударной волной, вызванной мощным фемтосекундным лазерным импульсом // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 9. С. 576.
8. Ашитков С.И., Иногамов Н.А., Комаров П.С., Петров Ю.В., Ромашевский С.А., Ситников Д.С., Струлева Е.В., Хохлов В.А. Сверхбыстрый перенос энергии в металлах в сильно неравновесном состоянии, индуцируемом фемтосекундными лазерными импульсами субтераваттной интенсивности // ТВТ. 2022. Т. 60. № 2. С. 218.
9. Семенов А.Ю., Абросимов С.А., Стучебрюхов И.А., Хищенко К.В. Изучение динамики волновых процессов сжатия и расширения в палладию при пикосекундном лазерном воздействии // ТВТ. 2023. Т. 61. № 4. С. 542.

10. *Ашитков С.И., Струлева Е.В., Комаров П.С., Евлашин С.А.* Ударное сжатие молибдена при воздействии ультракороткими лазерными импульсами // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 790.
11. *Котельников В.А.* Поток тепла, связанный с переносом заряженных частиц на сферу, помещенную в плазму // ТВТ. 1986. Т. 24. № 1. С. 167.
12. *Волков Н.Б., Майер А.Е., Яловец А.П.* О механизме кратерообразования на поверхности твердых тел при воздействии интенсивных пучков заряженных частиц // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 8. С. 34.
13. *Mayer A.E., Mayer P.N.* Continuum Model of Tensile Fracture of Metal Melts and Its Application to a Problem of High-Current Electron Irradiation of Metals // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 3. P. 035903.
14. *Gnyusov S.F., Rotshtein V.P., Mayer A.E., Rostov V.V., Gunin A.V., Khishchenko K.V., Levashov P.R.* Simulation and Experimental Investigation of the Spall Fracture of 304L Stainless Steel Irradiated by a Nanosecond Relativistic High-Current Electron Beam // Int. J. Fract. 2016. V. 199. № 1. P. 59.
15. *Фролова А.А., Хищенко К.В., Чарахчян А.А.* Быстрое зажигание пучком протонов и горение цилиндрической оболочечной DT-мишени // Физика плазмы. 2019. Т. 45. № 9. С. 804.
16. *Гуревич М.И., Казаков Е.Д., Калинин Ю.Г., Курило А.А., Тельковская О.В., Чукбар К.В.* О разрушении упругих полимерных материалов под воздействием электронного пучка // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 11. С. 1655.
17. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Об исчезновении электропроводности металла вследствие сильного нагревания электрическим током большой плотности // ТВТ. 1970. Т. 8. № 3. С. 524.
18. *Духтер И.Я., Зейгарник В.А.* Исследование электровзрыва цезиевой проволоочки при давлениях до 500 атм // ТВТ. 1975. Т. 13. № 3. С. 483.
19. *Кривошеев С.И., Тутков В.В., Шнеерсон Г.А.* Двухмерная диффузия поля и магнитогидродинамическое течение при электрическом взрыве одновитковых соленоидов малого объема в мегагауссном магнитном поле // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 4. С. 32.
20. *Barengolts S.A., Uimanov I.V., Oreshkin V.I., Khishchenko K.V., Oreshkin E.V.* Effect of the Temperature of an Electrode Microprotrusion on the Microcrater Formation on the Electrode Surface upon Pulsed and Radiofrequency Vacuum Breakdowns // Vacuum. 2022. V. 204. P. 111364.
21. *Онуфриев С.В., Савватимский А.И.* Электросопротивление жидкого углерода (до 9000 К) и жидкого гадолиния (до 6000 К) при повышенном давлении и высоких температурах // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 685.
22. *Popova T.V., Mayer A.E., Khishchenko K.V.* Evolution of Shock Compression Pulses in Polymethylmethacrylate and Aluminum // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. № 23. P. 235902.
23. *Александров В.В., Браницкий А.В., Грабовский Е.В., Лаухин Я.Н., Олейник Г.М., Ткаченко С.И., Фролов И.Н., Хищенко К.В.* Исследование удара дюралюминиевого флаера по вольфрамовой мишени на установке Ангара-5-1 // Физика плазмы. 2019. Т. 45. № 5. С. 406.
24. *Khishchenko K.V., Mayer A.E.* High- and Low-Entropy Layers in Solids behind Shock and Ramp Compression Waves // Int. J. Mech. Sci. 2021. V. 189. P. 105971.
25. *Ростилов Т.А., Зиборов В.С.* Экспериментальное исследование ударных волн в режиме стационарного распространения в полимеризованной эпоксидной смоле // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 922.
26. *Чупров П.А., Уткин П.С., Фортлова С.В., Киверин А.Д.* Численное моделирование взаимодействия ударной волны со слоем пены с использованием двухжидкостного подхода // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 443.
27. *Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортлов В.Е.* Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1992.
28. *Ломоносов И.В., Фортлова С.В.* Широкодиапазонные полумпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
29. *Маевский К.К.* Численное моделирование термодинамических параметров германия // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 837.
30. *Бельхеева Р.К.* О влиянии пористости и давления на параметры уравнения состояния пористых веществ // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 693.
31. *Баканова А.А., Дудолодов И.П., Сутулов Ю.Н.* Электронные переходы в гафнии, европии и иттербии при высоких давлениях // ФТТ. 1969. Т. 11. № 7. С. 1881.
32. *Пелецкий В.Э., Дружинин В.П.* Экспериментальное исследование некоторых физических свойств гафния в области высоких температур // ТВТ. 1971. Т. 9. № 3. С. 539.
33. *LASL Shock Hugoniot Data / Ed. Marsh S.P.* Berkeley, CA: Univ. of California Press, 1980.
34. *Савватимский А.И., Коробенко В.Н.* Плотность жидкого гафния от точки плавления до точки кипения // ТВТ. 2007. Т. 45. № 2. С. 187.
35. *Онуфриев С.В., Петухов В.А., Песочин В.Р., Тарасов В.Д.* Теплофизические свойства гафния в интервале температур 293–2000 К // ТВТ. 2008. Т. 46. № 2. С. 230.
36. *Онуфриев С.В.* Оценка критических параметров циркония, гафния и вольфрама // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 213.
37. *Arblaster J.W.* Thermodynamic Properties of Hafnium // J. Phase Equilib. Diffus. 2014. V. 35. № 4. P. 490.
38. *Молодец А.М., Гольшев А.А.* Откольная прочность ударно-разогретого гафния и уравнения состояния его полиморфных модификаций // ФТТ. 2019. Т. 61. № 8. С. 1492.
39. *Huston L.Q., Velisavljevic N., Smith J.S., Gray III G.T., Sturtevant B.T.* Multi-phase Equation of State of Ultrapure Hafnium to 120 GPa // J. Phys.: Condens. Matter. 2022. V. 34. P. 055401.

40. *Khishchenko K.V.* Equation of State of Hafnium at High Pressures in Shock Waves // *Phys. Wave Phenom.* 2023. V. 31. № 2. P. 123.
41. *Шумихин А.С.* Проблема уравнения состояния тугоплавких металлов в околокритической области // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 5. С. 655.
42. *Walsh J.M., Rice M.H., McQueen R.G., Yarger F.L.* Shock-Wave Compressions of Twenty-Seven Metals Equations of State of Metals // *Phys. Rev.* 1957. V. 108. № 2. P. 196.
43. *Альциулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П.* Влияние электронной структуры на сжимаемость металлов при высоких давлениях // *ЖЭТФ.* 1967. Т. 53. № 6. С. 1967.
44. *Альциулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П., Дынин Е.А., Трунин Р.Ф., Чекин Б.С.* Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности // *ПМТФ.* 1981. № 2. С. 3.
45. *Коробенко В.Н., Савватимский А.И.* Температурная зависимость плотности и удельного электросопротивления жидкого циркония до 4100 К // *ТВТ.* 2001. Т. 39. № 4. С. 566.
46. *Подурец А.М., Дорохин В.В., Трунин Р.Ф.* Рентгеноструктурное исследование фазовых ударно-волновых превращений в цирконии и висмуте // *ТВТ.* 2003. Т. 41. № 2. С. 254.
47. *Greeff C.W.* Phase Changes and the Equation of State of Zr // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2005. V. 13. P. 1015.
48. *Rigg P.A., Saavedra R.A., Scharff R.J.* Sound Speed Measurements in Zirconium Using the Front Surface Impact Technique // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. V. 500. P. 032014.
49. *Saxena A.K., Kaushik T.C., Gupta S.C.* Shock Loading Characteristics of Zr and Ti Metals Using Dual Beam Velocimeter // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. P. 075904.
50. *Hu C.E., Zeng Z.Y., Cai L.C.* Dynamic Stability of Zr under High Pressure and High Temperature // *Acta Phys. Sin.* 2015. V. 64. № 4. P. 046401.
51. *Kalita P., Brown J., Specht P., Root S., White M., Smith J.S.* Dynamic X-Ray Diffraction and Nanosecond Quantification of Kinetics of Formation of β -Zirconium under Shock Compression // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. P. 060101.
52. *Radousky H.B., Armstrong M.R., Austin R.A., Stavrou E., Brown S., Chernov A.A., Gleason A.E., Granados E., Grivickas P., Holtgrewe N., Lee H.J., Lobanov S.S., Nagler B., Nam I., Prakapenka V., Prescher C., Walter P., Goncharov A.F., Belof J.L.* Melting and Refreezing of Zirconium Observed Using Ultrafast X-Ray Diffraction // *Phys. Rev. Res.* 2020. V. 2. P. 013192.
53. *O'Bannon III E.F., Söderlind P., Sneed D., Lipp M.J., Cynn H., Smith J.S., Park C., Jenei Zs.* High Pressure Stability of β -Zr: No Evidence for Isostructural Phase Transitions // *High Pressure Res.* 2021. V. 41. № 3. P. 247.
54. *Liu L., Jing Q., Geng H.Y., Li Y., Zhang Y., Li J., Li S., Chen X., Gao J., Wu Q.* Revisiting the High-Pressure Behaviors of Zirconium: Nonhydrostaticity Promoting the Phase Transitions and Absence of the Isostructural Phase Transition in β -Zirconium // *Materials.* 2023. V. 16. P. 5157.
55. *Хищенко К.В.* Уравнение состояния циркония при высоких давлениях // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 5. С. 783.
56. *Алексеев Ю.Ф., Альциулер Л.В., Крупникова В.П.* Ударное сжатие двухкомпонентных парафиновольфрамовых смесей // *ПМТФ.* 1971. № 4. С. 152.
57. *Баканова А.А., Дудолодов И.П., Суцулов Ю.Н.* Выполнение правила аддитивности для ряда сплавов при ударном сжатии // *ПМТФ.* 1972. № 6. С. 167.
58. *Gust W.H., Royce E.B.* New Electronic Interactions in Rare-Earth Metals at High Pressure // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 8. № 8. P. 3595.
59. *Кинеловский С.А., Маевский К.К.* Модель поведения алюминия и смесей на его основе при ударно-волновом воздействии // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 6. С. 843.
60. *Бельхеева Р.К.* Уравнение состояния для сильнопопристого вещества // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 3. С. 367.
61. *Маевский К.К.* Численное исследование ударно-волнового нагружения металлических композитов на базе W и WC // *ЖТФ.* 2021. Т. 91. № 5. С. 815.
62. *Медведев А.Б.* Определение плотности ядра Земли на основе уравнений состояния железа и титана при высоких давлениях и температурах // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 5. С. 854.
63. *Хищенко К.В.* Уравнение состояния алюминия при высоких давлениях // *ТВТ.* 2023. Т. 61. № 3. С. 477.
64. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Tantalum at High Pressures in Waves of Shock Compression and Isentropic Expansion // *Phys. Wave Phenom.* 2023. V. 31. № 4. P. 273.
65. *Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E.* Equations of State for Metals at High Energy Densities // *High Pressure Science and Technology – 1993* / Eds. Schmidt S.C., Shaner J.W., Samara G.A., Ross M. N.Y.: AIP Press, 1994. P. 117.
66. *Хищенко К.В., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е., Шленский О.Ф.* Термодинамические свойства пластиков в широком диапазоне плотностей и температур // *ДАН.* 1996. Т. 349. № 3. С. 322.
67. *Khishchenko K.V., Lomonosov I.V., Fortov V.E.* Thermodynamic Properties and Physical–Chemical Transformations of Polymer Materials at High Temperatures and Pressures // *Int. J. Thermophys.* 2002. V. 23. № 1. P. 211.
68. *Khishchenko K.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V., Pavlovskii M.N., Simakov G.V., Zhernokletov M.V.* Shock Compression, Adiabatic Expansion and Multi-Phase Equation of State of Carbon // *AIP Conf. Proc.* 2002. V. 620. P. 759.
69. *Ломоносов И.В., Фортвов В.Е., Фролова А.А., Хищенко К.В., Чарахчян А.А., Шуришалов Л.В.* Моделирование превращения графита в алмаз при динамическом сжатии в конической мишени // *ТВТ.* 2003. Т. 41. № 4. С. 515.
70. *Гударенко Л.Ф., Куделькин В.Г.* Расчет уравнений состояния многокомпонентных смесей в гетерогенном приближении // *Тр. XIV сессии Междун. школы по моделям механики сплошной среды.* М.: МФТИ, 1998. С. 56.

УДК 669.24'292:537.311.3:536.21

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАКАЛКИ И ОТЖИГА НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ NiV

© 2024 г. В. И. Горбатов^{1, 2}, А. Д. Ивлиев^{3, 4, *},
В. Ф. Полев¹, А. А. Куриченко¹, А. Л. Смирнов¹

¹ ФГБОУ ВО Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия

² ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

³ ФГАОУ ВО Российский государственный профессионально-педагогический университет,
г. Екатеринбург, Россия

⁴ НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия

*E-mail: ad_i48@mail.ru

Поступила в редакцию 31.01.2024 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Приведены результаты экспериментального исследования температуропроводности и удельного электрического сопротивления твердых растворов и интерметаллических соединений сплавов системы NiV. Эксперимент показал, что процесс закалки–отжига наиболее сильно влияет на свойства упорядоченных интерметаллических соединений на основе Ni₂V, Ni₃V и NiV₃. Объяснение полученных результатов дано на основании теории явлений переноса, рассматривающей два механизма рассеяния носителей: примесный и фононный.

DOI: 10.31857/S0040364424040064

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы, изготовленные на основе системы никель–ванадий (NiV), длительное время используются в различных отраслях промышленности. Физические свойства этих материалов в значительной степени изучены, однако имеющиеся результаты, как правило, относятся к тем сплавам, которые нашли практическое применение. В последнее время проведен анализ высокотемпературных теплофизических характеристик всего спектра материалов NiV [1]. Тем не менее некоторые проблемы остались за рамками статьи [1]. В частности, вызывает интерес изучение влияния процесса закалки–отжига на кинетические свойства этих сплавов. Отжиговые явления, как известно, могут значительно изменять кинетические характеристики веществ. Исследование влияния отжига на свойства материалов важно как с чисто научной, так и с прикладной точек зрения. В настоящей работе анализируется влияние закалки–отжига на температуропроводность и удельное электрическое сопротивление сплавов NiV.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Система NiV обладает сложной диаграммой состояний [2]. По краям концентрационного диапазона сплавы представляют собой твердые растворы, а в центральной области образуются разнообразные промежуточные фазы: Ni₈V, Ni₃V, Ni₂V и NiV₃. Кроме того, в центральной области фазовой диаграммы образуется σ -фаза – соединение со сложной структурой, претерпевающей фазовый переход в окрестности 1000 К.

В настоящей работе, так же как и в [1], исследован 21 образец системы NiV. Концентрации компонентов выбраны такими, чтобы образцы представляли собой и твердые растворы, и все промежуточные фазы. Кроме того, исследованы чистые Ni и V.

Сплавы для проведения исследований были изготовлены в отделе прецизионных сплавов и монокристаллов в Институте физики металлов УрО РАН. Выплавление проводилось в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в инертной атмосфере из чи-

стых исходных компонентов: ванадия марки ВЭЛ-1 (99.95 вес. %) и никеля Н-0 (99.98 вес. %). Изготовленные образцы находились в закаленном состоянии. Отжиг образцов проводился в течение 8 ч путем медленного нагрева до 1400–1500 К, двухчасовой изотермической выдержки при этих температурах и затем медленного охлаждения до комнатной температуры.

В настоящей работе представлены результаты исследований удельного электрического сопротивления ρ и температуропроводности a . Измерения ρ проведены четырехзондовым методом при постоянном токе [3] в интервале от 300 К до температуры плавления. Температуропроводность измерена методом температурных волн [4, 5] в интервале температур от 750 К до температуры плавления. Расширенные неопределенности измерения ρ и a составляют 3% (доверительные вероятности равны 0.95, коэффициенты охвата – 2). Поправки на тепловое расширение образцов при нагреве не учитывались. Температуры образцов в вакуумных камерах изменялись с помощью электрических печей сопротивления.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Измеренные значения удельного электрического сопротивления и температуропроводности показали, что процесс закалки–отжига поразному влияет на свойства материалов различного состава. Свойства твердых растворов в пределах погрешностей измерения оказались одинаковыми в закаленном и отожженном состояниях. Эти значения такие же, как в [1].

В областях концентраций, соответствующих промежуточным фазам, измеренные характеристики отожженных и неотожженных образцов имели различные значения. Из всех отмеченных

выше промежуточных фаз наиболее заметные отличия проявились в сплавах, имеющих составы вблизи фаз Ni_3V , Ni_2V и NiV_3 .

На рис. 1 показаны температурные зависимости температуропроводности и удельного электрического сопротивления сплава Ni_3V . Можно отметить, что качественно форма политерма для закаленного и отожженного образцов совпадают. Температурный ход зависимостей является типичным для переходных металлов. Различие носит количественный и достаточно заметный характер. В частности, для комнатной температуры отжиг снижает величину ρ вдвое. В окрестности температуры $T_C = 1320$ К происходит фазовое превращение – вещество переходит в состояние твердого раствора. Данный переход не сопровождается гистерезисом свойств. В состоянии твердого раствора (выше температуры превращения) изученные свойства сплава для закаленного и отожженного образцов совпадают.

Для сплава Ni_2V ход политерма изменился радикально (рис. 2). В низкотемпературной области исследованного диапазона температуропроводность неотожженного образца обнаруживает заметный рост. Значение a неотожженного образца при 700 К оказывается примерно вдвое меньше, чем для отожженного образца.

Отжиг сплава происходит в окрестности температуры 1130 К. При дальнейшем нагреве свойства закаленных и отожженных образцов в пределах погрешности совпадают. В окрестности $T_C = 1230$ К происходит превращение промежуточной фазы Ni_2V в состояние твердого раствора.

Удельное электросопротивление неотожженного образца Ni_2V при нагреве от комнатных температур до ~900 К практически не изменяется, имея высокое значение. Затем в интервале температур 900–1200 К политерма испыты-

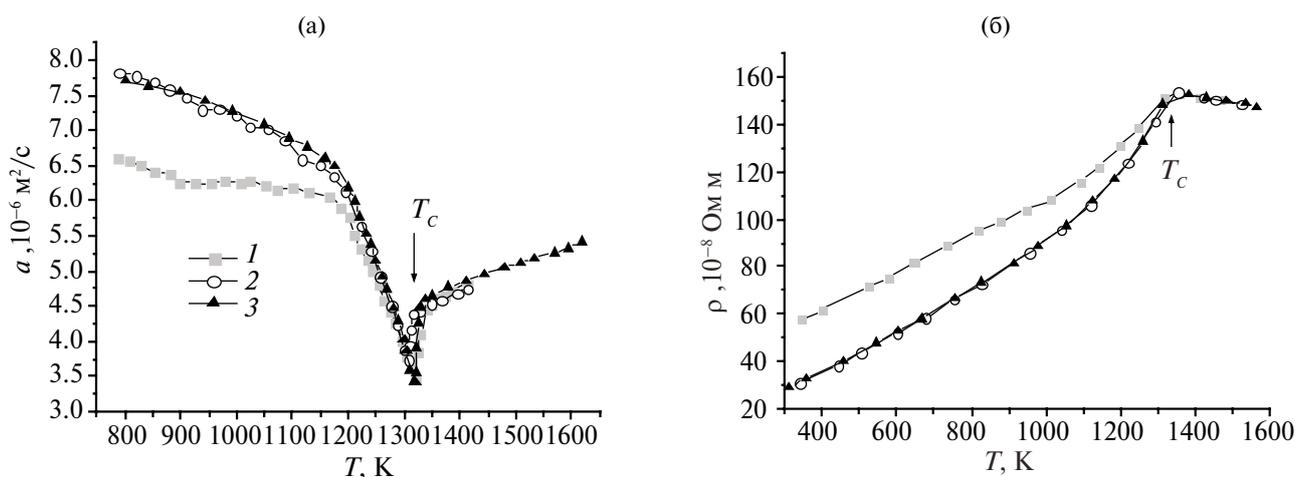


Рис. 1. Температуропроводность (а) и удельное электросопротивление (б) сплава Ni_3V (Ni–25 ат. % V): 1 – неотожженный образец, нагрев; 2 – охлаждение; 3 – отожженный образец, нагрев.

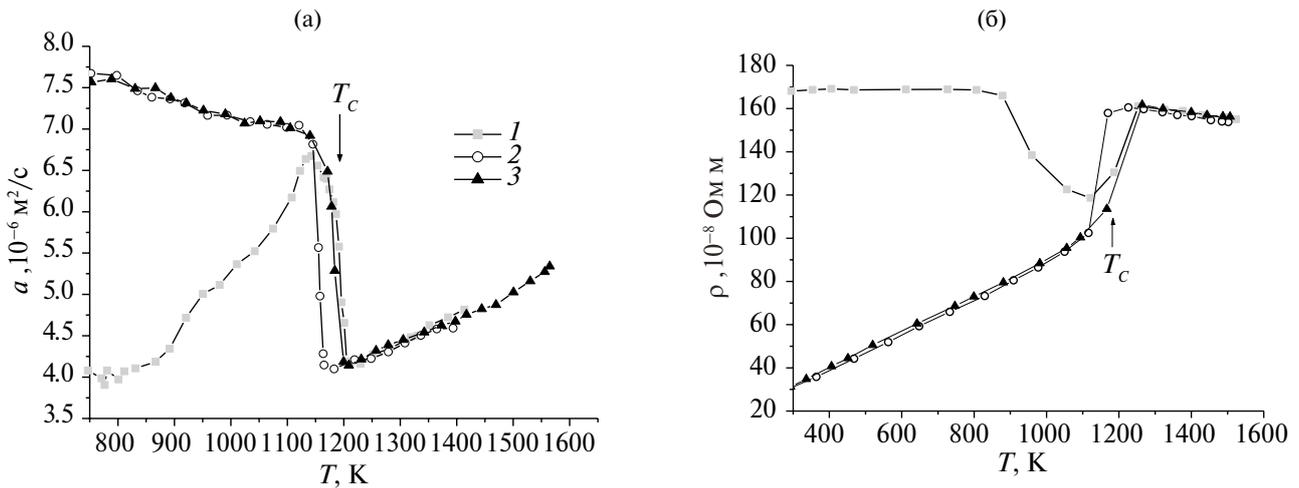


Рис. 2. Температуропроводность (а) и удельное электросопротивление (б) сплава Ni_2V (Ni–33 ат. % V): 1 – неотожженный образец, нагрев; 2 – охлаждение; 3 – отожженный образец, нагрев.

вает резкое снижению примерно на 30%, а далее происходит подъем практически до прежнего значения. При этом отжиг образца и дальнейший нагрев приводят к появлению иной зависимости: в высокотемпературной области ρ снижается (рис. 2б).

При комнатной температуре удельное электросопротивление неотожженного образца примерно в пять раз превышает ρ отожженного. Выше 1230 К происходит структурное превращение – сплав Ni_2V переходит в неупорядоченную фазу (твердый раствор). Превращение характеризуется гистерезисом примерно 30 К (рис. 2). Это свидетельствует о том, что данный переход является переходом первого рода [6].

Третья группа материалов, в свойствах которых заметны отжиговые эффекты, соответствует упорядоченной фазе NiV_3 . Рассматриваемые ки-

нетические характеристики ее представлены на рис. 3. По мере нагрева в окрестности температуры 1200 К происходит фазовый переход в новое состояние, точная характеристика которого не установлена. При температурах выше 1500 К начинаются процессы предплавления. Поведение свойств данного вещества соответствует в целом поведению свойств переходных металлов, однако главной особенностью является то, что проводимость закаленного образца оказывается выше, чем отожженного.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические свойства промежуточных фаз сплавов NiV обнаруживают ряд особенностей, часть из которых вписывается в общую теорию явлений переноса в переходных металлах [7–9],

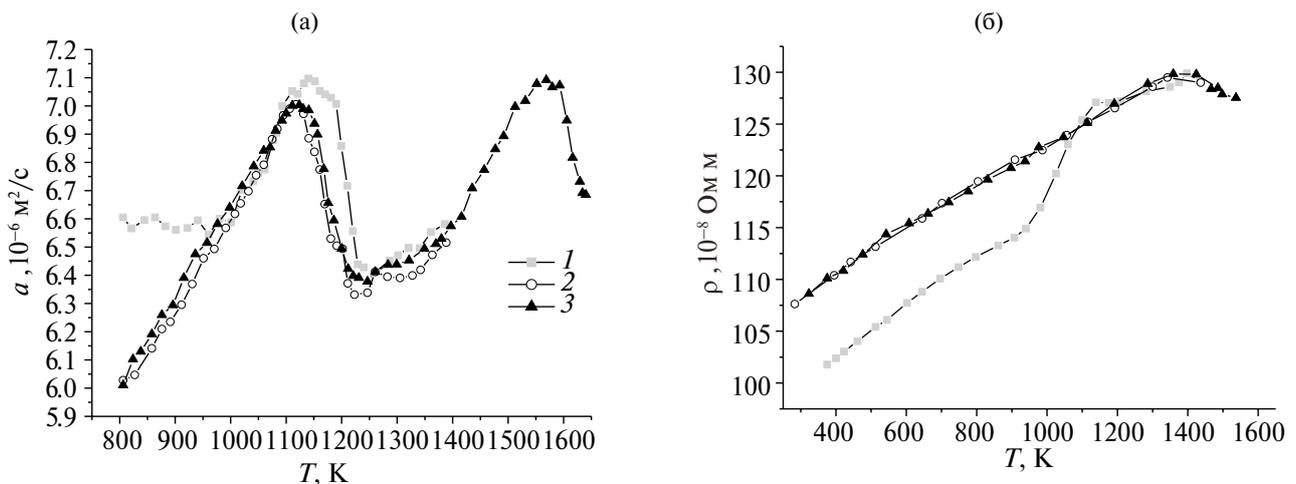


Рис. 3. Температуропроводность (а) и удельное электросопротивление (б) сплава NiV_3 (Ni–76 ат. % V): 1 – неотожженный образец, нагрев; 2 – охлаждение; 3 – отожженный образец, нагрев.

а часть – нет. Прежде всего, отметим тот факт, что сопротивление закаленных образцов Ni_3V и Ni_2V оказывается больше, чем отожженных. В основном причина этого связана с высокотемпературным структурным беспорядком, отражающимся на энергетической структуре коллективизированных электронов [10]. Структура рассматриваемых фаз в отожженном состоянии достаточно сложна [2, 11–14]. Структурные деформации, возникающие при закалке, уменьшают длину свободного пробега носителей заряда и энергии, приводя к росту рассеяния.

Важно отметить, что при рассматриваемых температурах перенос заряда и энергии в данных сплавах осуществляется электронами. Действительно, опираясь на закон Видемана–Франца [7, 8], можно рассчитать электронную компоненту теплопроводности (рис. 4). При проведении расчетов, как и в работе [1], использовались данные о теплоемкости, полученные методом температурных волн (относительные величины) и методом дифференциального термического анализа (ДТА) на приборе «Netzsch STA 449 C Jupiter» (абсолютные значения для привязки результатов относительных измерений). Плотность сплава оценивалась расчетным путем по аддитивному правилу.

Как следует из рис. 4, вклад решетки невелик (не более 15%). Следовательно, структурный беспорядок увеличивает в основном рассеяние электронов. Рассматриваемые температуры превышают дебаевские [15], поэтому при анализе процессов рассеяния используются высокотемпературные приближения соответствующих моделей. Естественно, в данной ситуации целесообразно проводить анализ удельного электропроводления.

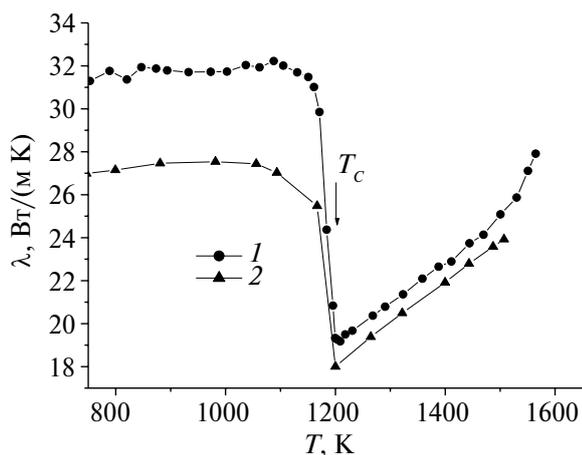


Рис. 4. Теплопроводность сплава Ni_3V (Ni –33 ат. % V) неотожденного образца: 1 – общая теплопроводность, 2 – электронная компонента теплопроводности.

Электрическое сопротивление в рассматриваемых сплавах создается двумя механизмами рассеяния: примесным и фононным. Примесное сопротивление обусловлено статическими дефектами, рассеяние на которых осуществляется упруго. Соответствующий вклад не зависит от температуры [7, 8].

Фононное сопротивление имеет явную температурную зависимость [7, 8]. Теория и эксперимент показывают, что длина свободного пробега носителей уменьшается при нагреве, вследствие чего удельное электросопротивление при высоких температурах становится пропорционально температуре T [7].

Кроме того, в переходных металлах важный вклад в усиление рассеяния вносят процессы, при которых электроны из s -состояний попадают в d -состояния. За счет них возрастает величина сопротивления и изменяется вид температурной зависимости. Наиболее просто учесть эти процессы можно в модели Мотта [7, 10]. Аналитически роль данных процессов можно описать, если ввести множитель, увеличивающий сопротивление проводника в $N_d(\eta)/N_s(\eta)$ раз, где $N_d(\eta)$ и $N_s(\eta)$ – плотности состояний d - и s -электронов при энергии, равной химическому потенциалу η [1, 7, 10]. Величины плотностей состояний зависят от многих факторов, в частности от температуры, изменения взаимного расстояния между структурными элементами вещества и др. Таким образом, в целом температурная зависимость фононного сопротивления должна описываться соотношением

$$\rho \sim TN_d(\eta)/N_s(\eta).$$

Множитель $N_d(\eta)/N_s(\eta)$ следует учитывать и при примесном рассеянии. Однако из-за того, что примесное рассеяние в чистых металлах мало, эту поправку обычно не рассматривают. В сплавах она может оказаться заметной.

Политермы $\rho(T)$ для закаленного и отожженного сплавов Ni_3V имеют явную температурную зависимость (см. рис. 16). Следовательно, основной причиной рассеяния электронов являются фононы. Характер взаимодействия носителей заряда и фононов в процессе разупорядочения (перехода в состояние твердого раствора) качественно остается прежним, параметры фононного спектра при разупорядочении изменяются не сильно [16].

Роль примесного рассеяния сводится к тому, что к фононному сопротивлению добавляется постоянный вклад, из-за чего политерма $\rho(T)$ закаленного сплава смещается в область больших значений. При нагреве, начиная с температуры примерно 1000 К, происходит отжиг образца, и вклад от рассеяния на статических дефектах постепенно снижается до нуля (см. рис. 1).

Фононный вклад, тем не менее, является основным. Положительная (в целом) кривизна поллитерм объясняется возрастанием величины $N_d(\eta)/N_s(\eta)$ при нагреве. Это свидетельствует о том, что уровень химического потенциала коллективизированных электронов приходится на минимум плотности состояния d -электронов [1], вследствие чего при нагревании отношение $N_d(\eta)/N_s(\eta)$ увеличивается [10]. Удельное электросопротивление сплава при комнатных температурах невелико, что также является следствием того, что химический потенциал соответствует минимуму $N_d(\eta)$.

В состоянии твердого раствора в сплаве Ni_3V происходит снижение величины сопротивления при повышении температуры (рис. 16). Данное явление указывает на то, что разупорядочение существенно отражается на параметрах энергетического спектра электронов. Химический потенциал перестает соответствовать минимуму плотности состояний d -электронов. Анализ показывает [10], что в данной ситуации отношение $N_d(\eta)/N_s(\eta)$ уменьшается с ростом температуры [17]. На значительные изменения плотности состояний при переходе порядок–беспорядок ($T = 1320$ К) указывает и яркая аномалия температуропроводности (см. рис. 1а).

В отношении сплава Ni_2V ситуация оказывается иной (рис. 26). Она не соответствует общим представлениям о кинетических свойствах переходных металлов. Независимая от температуры величина удельного электросопротивления сплава свидетельствует о стабильности рассеяния. Величина ρ существенно превышает значения этого параметра для чистых Ni и V . Вид температурной зависимости позволяет сделать вывод о том, что фононный вклад не проявляет себя. Можно предположить, что структурный беспорядок в закаленном образце настолько уменьшил длину свободного пробега электронов, что колебания решетки не оказывают на нее влияния [7, 8, 18]. При повышении температуры по мере протекания отжига процессы структурный беспорядок снижается и постепенно «включается» фононный вклад. Вследствие этого ρ сначала уменьшается до значения, соответствующего отожженному образцу, а затем возрастает, как и в отожженном образце (рис. 26). В состоянии твердого раствора ρ снижается по той же причине, что и в сплаве Ni_3V .

В сплаве NiV_3 рассеяние носителей заряда и энергии происходит под действием фононов, вследствие чего поллитермы имеют явные температурные зависимости (см. рис. 3). По мере нагрева при температуре примерно 1173 К происходит переход от фазы NiV_3 к фазе, не получившей определенного обозначения [2, 11, 19]. Свойства

сплава в высокотемпературной фазе оказываются такими, что температуропроводность устанавливается на уровне $(6.5\text{--}6.7) \times 10^{-6}$ м²/с. Данная величина соответствует значению в закаленном состоянии (см. рис. 3а). При дальнейшем нагреве происходит возрастание a и замедление роста ρ (см. рис. 3б). Процессы предплавления (выше 1550 К) приводят к снижению a и ρ .

Отмеченные обстоятельства позволяют считать, что плотность состояний тяжелых электронов в высокотемпературной фазе снижается по сравнению с фазой NiV_3 . Процесс закаливания, происходящий достаточно быстро, фиксирует данное состояние, обеспечивая сравнительно высокую проводимость закаленного сплава. Особенности этого процесса требуют дальнейшего изучения.

Теперь исследуем влияние отжига на всю группу сплавов. Учитывая, что и тепловой и электрический перенос обеспечиваются в основном электронами, рассмотрим концентрационные зависимости удельного электросопротивления (рис. 5). Наиболее отчетливо влияние закаливания образцов проявляется вблизи комнатной температуры (300 К). В областях существования твердых растворов эффект закаливания не заметен. Следовательно, твердые растворы NiV закалке не подвержены.

В области существования σ -фазы (вблизи 67 ат. % V) эффект закаливания также не проявился. Возможно, это связано с большим структурным беспорядком, свойственным σ -фазе. Из-за этого процесс закалки оказался несущественным и не уменьшил длину свободного пробега носителей [8, 18]. Как показал эксперимент, удельное электросопротивление сплава $Ni\text{--}62$ ат. % V аномально велико и имеет постоянное значение в интервале температур от ком-

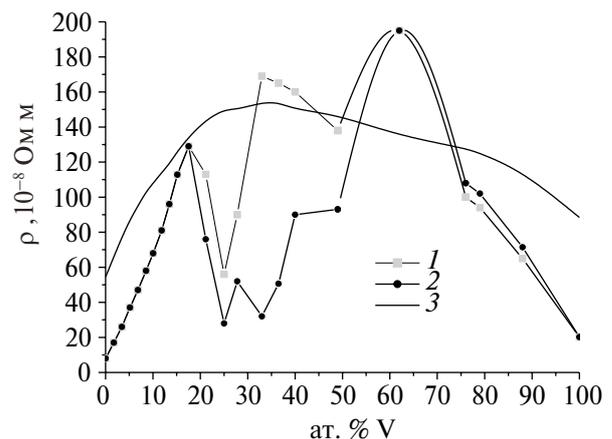


Рис. 5. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы NiV : 1 – неотожженные образцы, 300 К; 2 – отожженные образцы, 300 К; 3 – 1500 К.

натных до 1000 К [1]. Все это указывает на то, что причиной рассеяния электронов в данном сплаве являются не фононы, а статические дефекты.

Наиболее значительные отклонения свойств закаленных образцов от отожженных наблюдаются для концентраций, при которых образуются промежуточные фазы Ni_3V , Ni_2V и NiV_3 , рассмотренные выше.

Концентрационная зависимость удельного электросопротивления при 1500 К приобретает вид, характерный для твердых растворов [1, 7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы закалки–отжига по-разному влияют на сплавы NiV различного состава. Твердые растворы и σ -фаза влиянию данных процессов не подвержены. Наиболее заметны изменения кинетических характеристик для сплавов Ni_2V , в меньшей степени – для сплавов Ni_3V и NiV_3 . Проводимость сплавов обеспечивается электронным механизмом и ограничена рассеянием электронов на примесях (структурных неоднородностях) и фононах. Процесс закаливания образцов привел к тому, что в сплавах Ni_2V основным процессом, определяющим ρ , стало рассеяние на примесях. Этот же механизм рассеяния определяет и сопротивление σ -фазы. В остальных случаях основным является фононный механизм рассеяния электронов в закаленных и отожженных образцах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Ивлиев А.Д., Полев В.Ф., Куриченко А.А. Высокотемпературные теплофизические свойства сплавов системы никель–ванадий в твердом состоянии // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 42.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Спр. Т. 3. Кн. 1 / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
3. Ивлиев А.Д., Чернокутов М.Ю., Мешков В.В. Методика экспериментального определения электрического сопротивления металлических проводников в диапазоне температур от 300 К до 2000 К. ГСССД. Аттестат № 274. Деп. в ФГУП «ВНИИМС» 26.06. 2018. № 266–2018 кк.
4. Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Мешков В.В., Гой С.А. Методика ГСССД МЭ 207–2013. Методика экспериментального исследования температуропроводности конденсированных материалов с использованием температурных волн. ГСССД. Аттестат № 207. Деп. в ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» 20.03.2013. № 902а–2013 кк.
5. Ивлиев А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771.
6. Уайт Р., Джебелл Т. Дальний порядок в твердых телах. Перев. с англ. М.: Мир, 1982. 448 с.
7. Займан Дж. Электроны и фононы. Перев. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.
8. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. Перев. с англ. М.: Мир, 1979. 286 с.
9. Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d - и f -металлах и их соединениях. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 472 с.
10. Обухов А.Г., Волошинский А.Н. Кинетические явления в металлах и сплавах. Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 1998. 297 с.
11. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. В 4-х т. Т. 2. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. 982 с.
12. Устиновщиков Ю.И. Диффузионные фазовые превращения в сплавах // УФН. 2014. Т. 184. № 7. С. 723.
13. Коновалов М.С. Упорядоченная фаза Ni_4V в сплаве $Ni-25 \text{ at}\%V$ // Хим. физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 3. С. 400.
14. Singh J.B., Sundararaman M., Mukhopadhyay P. Evolution and Thermal Stability of Ni_3V and Ni_2V Phases in a $Ni-29 \text{ at}\% V$ Alloy // Metall. Mater. Trans. A. 1998. V. 29A. P. 1883.
15. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
16. Nagel L.J., Fultz B. Vibrational Entropy and Microstructural Effects on the Thermodynamics of Partially Disordered and Ordered Ni_3V // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 5. P. 2903.
17. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Полев В.Ф., Коршунов И.Г. Электросопротивление и термоЭДС сплавов $Ni_{75}V_{25}$, $Ni_{72}V_{28}$ и $Ni_{67}V_{33}$ (ат. %) при высоких температурах // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 576.
18. Ивлиев А.Д. Передача тепла в твердых металлах при высоких температурах // Междун. теплофиз. школа (МТФШ-13) «Теплофизика и информационные технологии». Матер. 13-й Междун. теплофиз. школы. 17–20 окт. 2022. Душанбе, Таджикистан. Душанбе: ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2022. С. 185.
19. Smith J.F., Carlson O.N., Nash P.G. The $Ni-V$ (Nickel–Vanadium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 3. № 3. P. 342.

УДК 532.517.2:536.244

МЕСТНОЕ УСКОРЕНИЕ ЛАМИНАРНОГО ПОТОКА И АНОМАЛЬНАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА В КАНАЛЕ С ДВУМЯ РЯДАМИ НАКЛОННЫХ КАНАВОК

© 2024 г. С. А. Исаев^{1,2,*}, Д. В. Никушенко¹, Н. И. Михеев³,
Н. С. Душин³, О. О. Мильман⁴, А. А. Ключ², Е. А. Ослюк²

¹ Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации
им. Главного Маршала авиации А.А. Новикова, Россия

³ ФИЦ КазНЦ РАН, Россия

⁴ ЗАО НПВП Турбокон, г. Калуга, Россия

*E-mail: isaev3612@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.03.2024 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Проведено экспериментальное и численное исследование аномальной интенсификации ламинарного отрывного течения и теплообмена в канале с двумя рядами из 26 плотно расположенных канавок под углом наклона $\pm 135^\circ$ при равномерном потоке на входе и изменении чисел Re от 1000 до 5500. Обоснованы локальное ускорение потока с достижением максимальной скорости порядка 1.8 и утончение пристеночного слоя с ростом продольной скорости, достигающей до величины 1.4 на расстоянии $y = 0.005$ от стенки при $Re = 2500$, над входными сферическими сегментами канавок. Установлена корреляция ускорения и аномальной интенсификации ламинарного отрывного течения и теплообмена. Отмечено, что при $Re = 2500$ минимальная величина относительного отрицательного трения доходит до -7 , а относительная теплоотдача от структурированного участка канала при $Re = 5500$ достигает 4.6.

DOI: 10.31857/S0040364424040073

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация ламинарного теплообмена имеет важное значение для систем охлаждения объектов микроэлектроники, таких как микрочипы компьютеров [1] и энергетических устройств, например воздушных конденсаторов [2]. В качестве инструментов интенсификации часто выступают мультимасштабные элементы дискретной шероховатости: упорядоченные выступы [3] и впадины [4]. Как правило, выступы, в частности оребрение или обвальцовка [3], способны обеспечить высокую тепловую эффективность структурированных поверхностей, однако при этом потери полного давления в каналах и трубах увеличиваются преобладающими темпами. Нанесение впадин, лунок, канавок [4] на стенки проточных трактов позволяет кардинально уменьшить гидравлические потери в них по сравнению со случаем нанесения выступов, но теплоотдача от структурированных стенок ока-

зывается заметно меньше при использовании луночных технологий [5].

Сферические лунки получили широкое распространение для интенсификации турбулентного теплообмена около облуненных поверхностей [4, 5] и гораздо реже применяются для интенсификации ламинарных течений и теплообмена в микроканалах [6, 7].

При поиске несимметричных форм лунок, позволяющих повысить тепловую эффективность структурированных поверхностей микроканалов, внимание получили поперечные овальные лунки при шахматном расположении [8], поперечные канавки и невысокие ребра [9]. Также следует отметить комбинированные системы дискретной шероховатости, сочетающие сферические лунки и типичные вихревые генераторы флюгерного типа [10].

Овальные лунки умеренного углубления, наклоненные под углом 45° [11], позволили не толь-

ко стабилизировать ориентированные под углом к потоку возникающие в сферических лунках смерчеобразные вихревые структуры, но и интенсифицировать вторичное закрученное течение с приближением максимальной поперечной скорости к характерной скорости внешнего потока. Как следствие, относительная теплоотдача от участка плоской стенки с единичной наклонной овальной лункой оказывается значительно выше, чем от участка с эквивалентной по площади пятна сферической лункой [12]. Интенсификация теплообмена в узких мини- и микроканалах с редко расположенными однорядными овальными лунками на нагретой стенке исследовалась на стабилизированном [13] и начальном [14, 15] гидродинамических участках для воздушного и масляного теплоносителей. Следует отметить, что во всех представленных работах рассматривались овальные лунки умеренного удлинения с длиной цилиндрической вставки λ порядка 0.5–1 в долях ширины лунки.

Переход к овально-траншейным лункам (ОТЛ) произошел с увеличением λ свыше 1.5–2, когда длина траншейной части стала преобладающей в сравнении с шириной лунки. С ростом λ в ОТЛ происходят перестройка течения, связанная с сокращением длины зоны возвратных токов во входной части и возрастанием их интенсивности, и интенсификация закрученного потока. Причем максимальная величина поперечной скорости имеет максимум порядка 0.85 при $\lambda \approx 5$. На стабилизированном гидродинамическом участке турбулентного потока ($Re = 10^4$) в канале с однорядными редко расположенными (с шагом 8) ОТЛ при изменении угла наклона от 1° до 89° открыта аномальная интенсификация отрывного турбулентного течения воздуха в ОТЛ [16]. При угле наклона 60° максимальная абсолютная величина отрицательного трения в срединном продольном сечении ОТЛ более чем в 2.5 раза превосходит трение в плоскопараллельном канале. В [17–19] рассмотрено ламинарное течение воздуха (при $Re = 10^3$) в узком канале с однорядными наклоненными под углом 45° ОТЛ с варьированием глубины лунки в пределах от 0 до 0.39 высоты канала. Открыто явление полукратного увеличения максимальной скорости потока в ядре потока в структурированном канале в зоне над входной частью наклонных ОТЛ по сравнению с максимумом скорости в плоскопараллельном аналоге при глубинах ОТЛ свыше 0.25. При анализе ламинарного воздушного течения ($Re = 10^3$) и теплообмена на начальном гидродинамическом участке канала с 31 однорядной наклонной ОТЛ при условиях симметрии на боковых границах участка аномальная интенсификация отрывного течения в ОТЛ наблюдается

при их плотном расположении [20]. Показано, что по мере удаления от входа минимальная величина относительного отрицательного трения в характерном продольном сечении канала, проходящем через центр сечения стыковки входного сферического сегмента и траншейной части ОТЛ, достигает -4 . Раскрыт физический механизм явления аномальной интенсификации отрывного течения и теплообмена, связанный с образованием экстраординарного перепада давления между близко расположенными зонами торможения входящего в ОТЛ потока и низкого отрицательного давления в ядре смерчеобразного вихря, возникающего во входном полусферическом сегменте лунки [21].

Данная статья акцентирует внимание на аномальной интенсификации ламинарного отрывного течения и теплообмена (АИЛОТТ) на начальном гидродинамическом участке в узком микроканале с двухрядными ОТЛ – канавками, плотно расположенными под углом наклона к ламинарному потоку $\pm 135^\circ$ на нагретой изотермической стенке при размещении входных сферических сегментов вблизи боковых адиабатических стенок. Локальное ускорение потока в ядре канала над входными сегментами канавок и его замедление в середине канала обосновывается экспериментально и численно при числе Рейнольдса 10^3 . Устанавливается корреляция АИЛОТТ и ускорения потока в канале, прогрессирующих с ростом Re от 10^3 до 5×10^3 .

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ

В экспериментальной установке рабочим телом являлся воздух, движение которого создавалось многоступенчатой воздуходувкой, работающей на всасывание. Необходимая средняя скорость течения задавалась набором калиброванных на государственном эталоне ГЭТ 118 сопел при критическом режиме истечения.

Исследования выполнены в оптически прозрачном канале высотой 0.01 м, шириной 0.1 м и длиной 0.8 м (рис. 1а). Нижняя стенка канала представляла собой вкладыш из поликарбоната, на поверхности которого отфрезерованы наклонные канавки. Геометрия поверхности показана на рис. 1б. Количество канавок в одном ряду – 26.

Для измерения полей скорости течения использовался двумерный оптический метод smoke image velocimetry (SIV) [22]. Световой нож в экспериментах создавался непрерывным DPSS-лазером KLM-532h с выходной мощностью 5 Вт и ориентировался параллельно стенке с канавками. Фокусировка светового ножа осуществ-

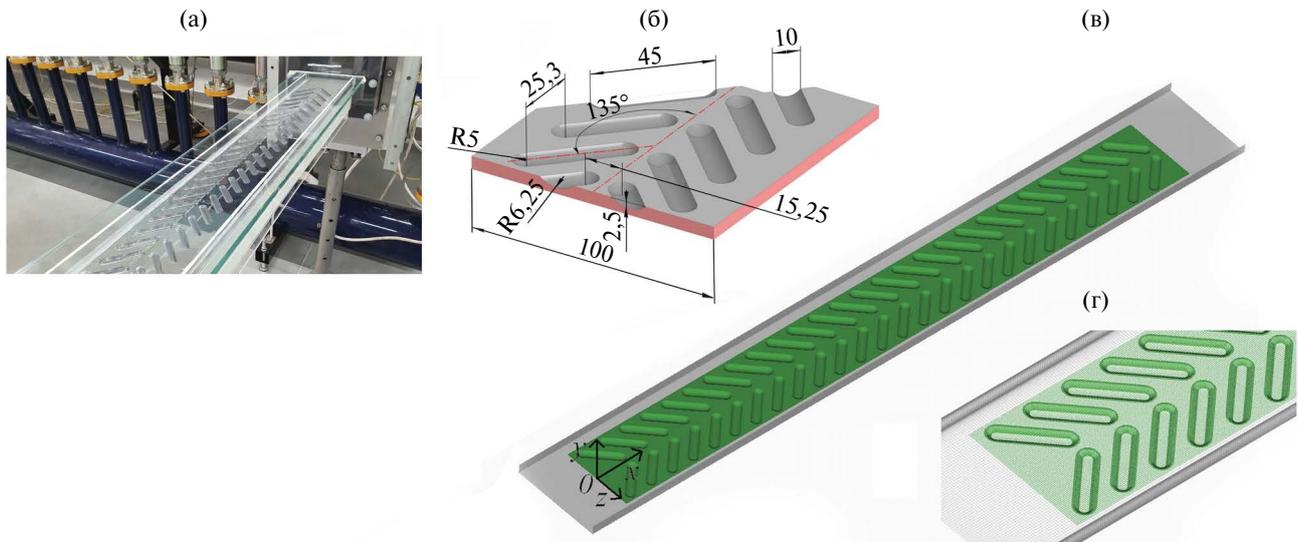


Рис. 1. Экспериментальный стенд КазНЦ РАН (а), структурированная поверхность канала с указанием размеров в мм (б), цифровой аналог (в) и с расчетной сеткой (г).

влялась таким образом, что толщина светового ножа в области съемки не превышала 0.0005 м. Дальнейшее уменьшение толщины слоя, в котором снимается движение трассеров, осуществлялось объективом скоростной видеокамеры за счет уменьшения глубины резкости.

Съемка течения осуществлялась скоростной камерой Fastec HiSpec при частоте 4000 кадр/с. Такие настройки камеры не позволяли охватить всю канавку и прилегающие к ней области. Поэтому съемка поля течения в одной измерительной плоскости осуществлялась последовательно в нескольких окнах. Для точного позиционирования лазера и камеры использовалось прецизионное трехкоординатное устройство (минимальный шаг смещения оборудования по каждой оси — 12.5 мкм).

Измерения были выполнены в окрестности 22-й канавки от входа при числе Рейнольдса, рассчитанном по среднemasсовой скорости и высоте канала, $Re = 1000$. Указанные параметры приняты в качестве характерных масштабов обезразмеривания. Измерительные плоскости располагались на расстояниях от стенки с канавками $y = 0.02, 0.05, 0.08, 0.13, 0.23, 0.33, 0.43, 0.53, 0.63$ и 0.73 . Размер исходных фрагментов при программной обработке кадров составлял 16×16 пкс². Масштабный коэффициент был равен 12 пкс/мм. Количество обрабатываемых пар кадров в каждом измерении составляло 10000 штук. Ко всем результатам измерений применялась процедура тестирования на предмет выпадающих векторов и коррекции осциллограмм скорости на основе получаемых статистических характеристик для фиксированной точки пространства.

Трассерами при измерениях служили мелкие капли (средний диаметр — 2 мкм) из смеси воды и глицерина с плавучестью, близкой к нулевой. Для создания трассеров использовался генератор тумана Safex. Влияние струи из генератора тумана на условия на входе в канал нивелировалось камерой подготовки тумана. Камера подготовки тумана представляла собой короб объемом 1.4 м³ со стенками из продуваемой ткани. Генератор тумана устанавливался внутри камеры вдалеке от входного сечения канала и направлялся в противоположную к каналу сторону. Кроме того, такой подход позволял создавать равномерный засев трассеров как по пространству, так и по времени.

В цифровом аналоге экспериментального стенда (рис. 1в) рассматривается узкий плоскопараллельный канал, на нижнюю стенку которого нанесены два ряда из 26 последовательных плотно расположенных канавок глубиной 0.25 под углом наклона $\pm 135^\circ$ к набегающему ламинарному потоку воздуха [21]. На входе в канал низкоскоростной воздушный поток равномерный. Ширина и длина канала составляют 10 и 78.75 . Длина входного и выходного участков канала с плоскими стенками — 5 и 5.75 соответственно. Протяженность структурированного участка с двухрядными канавками на рис. 2в, закрашенного зеленым цветом, составляет 68 , а его ширина равна 8 . Центр декартовых координат — продольной x , вертикальной y и поперечной z , располагается в середине входного поперечного сечения участка с канавками. U, V, W — декартовы составляющие скорости ламинарного течения.

Двухрядные канавки шириной 1 , состоящие из двух половин сферической лунки глубиной

0.25 и соединяющей их цилиндрической траншеи длиной 3.5 [21], ориентированы таким образом (угол наклона $\pm 135^\circ$), чтобы их входные сферические сегменты располагались в окрестности боковых стенок канала. Шаг между центрами канавок в плотном пакете выбран равным 2.5 (подобно см. [23]). Радиус скругления кромок канавок принимается равным 0.025.

Стационарное ламинарное течение несжимаемой жидкости в канале со структурированной стенкой описывается системой стационарных уравнений Навье–Стокса. Во входном сечении канала задается соответствующий экспериментальным условиям равномерный поток, т.е. $U = 1, V = W = 0$. В выходном сечении выполняются мягкие граничные условия (условия продолжения решения). На стенках канала задается условие прилипания. Верхняя стенка рассматривается при комнатной температуре 20°C (293 К), которая выбирается в качестве характерной – безразмерная $T = 1$. Нижняя стенка канала с канавками поддерживается при постоянной температуре 30°C (303 К), т.е. безразмерная температура $T = 1.034$. Боковые стенки канала теплоизолированные.

Многоблочная сетка (рис. 1г) состоит из разномасштабных фрагментов [24]. Декартова сетка MG предназначена для отображения канального потока с равномерным профилем продольной составляющей скорости на входном участке. Ее сеточные линии сгущаются по мере приближения к стенкам. Максимальные шаги сетки в продольном и поперечном направлениях составляют 0.15, в вертикальном – 0.05. Пристеночные шаги равны 2.5×10^{-4} . Сетка MG содержит порядка 4.2 млн расчетных ячеек. В канальную сетку MG встраивается пристеночная сетка MR , покрывающая структурированный участок размером 68×8 , с высотой 0.2. Сетка MR согласуется с криволинейной поверхностью нагретой структурированной стенки с двухрядными наклонными канавками при вертикальном сгущении сеточных линий к стенке и предназначена для детального отображения пристеночного отрывного течения. Шаги сетки в продольном и поперечном направлениях равны 0.1. Сетка MG содержит порядка 1.6 млн расчетных ячеек. Каждая из 52 наклонных канавок накрывается кромочной криволинейной сеткой O-типа с шагом по окружной координате вдоль криволинейной кромки порядка 0.05 и сгущением сеточных линий по нормали к кромкам до шага, равного 0.03. В итоге многоблочная сетка содержит 10.8 млн расчетных ячеек.

Система стационарных уравнений Навье–Стокса (NS) для описания движения низкоскоростной воздушной среды и уравнение энергии

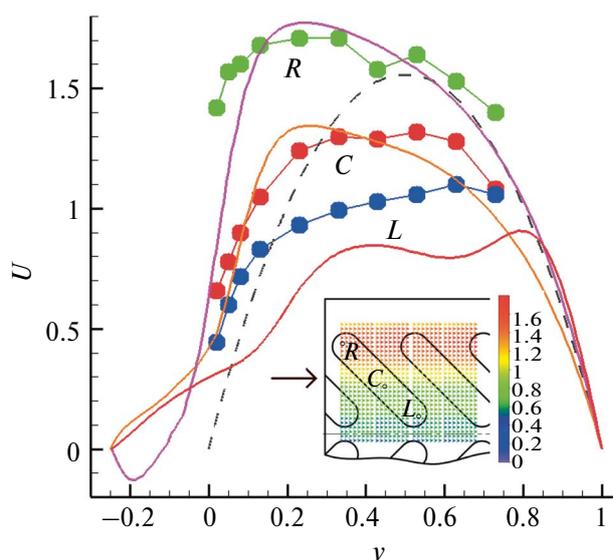


Рис. 2. Сравнение расчетных прогнозов (сплошные линии) и экспериментальных замеров (точки) профилей продольной составляющей скорости U в центрах переходных сечений от траншейной части в центрах входного (R) и выходного (L) сферических сегментов, а также в центре 22-й канавки (C); штриховая линия – профиль скорости полностью развитого потока в плоскопараллельном канале; на вставке – векторное поле продольной составляющей скорости U в сечении $y = 0.05$ при $Re = 1000$.

решаются с помощью факторизованного метода конечного объема второго порядка аппроксимации [24]. Решение тепловой задачи не влияет на решение динамической задачи, поскольку физические свойства теплоносителя не меняются. Разработанная многоблочная вычислительная технология (МВТ) базируется на использовании разномасштабных структурированных сеток с перекрытием, согласованных с геометрией канала. Параметры в двух рядах приграничных ячеек каждой из перекрывающихся сеток определяются линейной интерполяцией [24]. Установлено, что такой подход эквивалентен применению адаптивных неструктурированных сеток и не требует чрезмерных вычислительных ресурсов. Его преимущество состоит в обеспечении надлежащей точности прогнозов без измельчения сеток, так как этот метод автоматически разрешает все значимые гидродинамические и теплофизические особенности. Вполне очевидно, что пересчеты с сетки на сетку с помощью линейной интерполяции являются источником ошибок. Однако тестовые расчеты стационарного циркуляционного течения в каверне с подвижной крышкой при $Re = 1000$ [24] показали приемлемую точность численных прогнозов.

Характерной чертой развитого конечно-объемного алгоритма представляется базирующаяся на концепции расщепления по физическим процессам процедура коррекции давления SIMPLEC [25] с монотонизацией по Рхи–Чоу для централизованного расчетного шаблона [26, 27]. При линейаризации уравнений конвективные члены в их неявной части записываются по схеме против потока с односторонними разностями, что приводит к существенному повышению устойчивости вычислительной процедуры. С целью снижения влияния искусственной диффузии при расчете отрывных течений конвективные члены в явной части исходных уравнений количества движения и энергии аппроксимируются с помощью одномерной квадратичной противопоточной схемы Леонарда [28]. Решение алгебраических уравнений выполняется методом сопряженных градиентов BiCGSTAB [29] с предусловливателем. Разработанный Демидовым алгебраический многосеточный ускоритель AMG из библиотеки (*amgcl*) [30] применяется в блоке коррекции давления и ILU0-метод используется для других переменных. Основанный на MBT специализированный расчетный код VP2/3 (скорость–давление, 2D/3D) является базовым в данном численном исследовании и реализуется на многоядерных вычислительных системах подобно таким кодам, как, например, OpenFOAM.

Проведенные методом SIV [22] замеры полей скорости в окрестности 22-й канавки (цветная картина приведена на рис. 2) удовлетворительно согласуются с численными решениями уравнений Навье–Стокса, полученными с помощью пакета VP2/3 [24]. Измеренные профили скорости $U(y)$ в трех характерных точках L , C , R канавки при $Re = 1000$ показывают значительное преобладание U в пристеночных зонах канала, достигающей до величин порядка 1.7 (при $y = 0.3$) по сравнению с приосевой областью, где U снижается до 1.1 ($y = 0.65$). Обращает на себя внимание утончение и интенсификация пристеночного течения над входной частью 22-й канавки с достижением U на уровне y , близком к нулю, величины 1.4. В середине канавки и над выходной ее частью на этом уровне U оказываются значительно ниже по величине и составляют 0.65 и 0.4.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3–10 и в таблице представлены некоторые из полученных результатов.

В качестве базовой расчетной сетки выбрана многоблочная сетка, содержащая 10.8 млн ячеек. В таблице приведены результаты анализа сеточной сходимости при сравнении численных прогнозов интегральных и экстремальных ло-

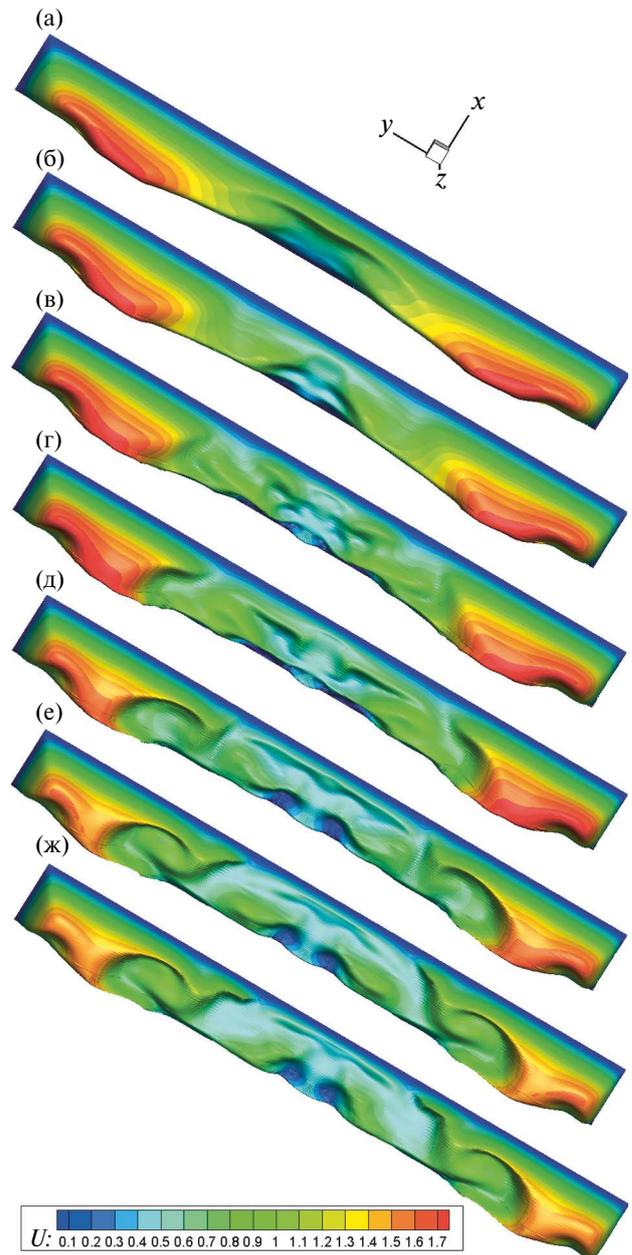


Рис. 3. Сравнение рассчитанных профилей продольной составляющей скорости U в ядре канального потока в середине 22-й канавки (точка C) при $x = 55.5$ для различных чисел Рейнольдса: (а) – $Re = 1000$, (б) – 1500, (в) – 2000, (г) – 2500, (д) – 3500, (е) – 4500, (ж) – 5500.

кальных характеристик течения и теплообмена, полученных на трех различных сетках с количеством ячеек 9, 10.8 и 11.1 млн. Сетки отличаются высотой прилегающей к канавкам области, которая выбирается равной 0.1, 0.2 (базовая) и 0.3. Относительные величины тепловой эффективности Nu_{mm}/Nu_{mmp1} и гидравлических потерь ζ/ζ_{pl} выбраны в качестве интегральных характеристик, а $-U_{min}$ и W_{max} – в качестве экстремаль-

Влияние общего количества расчетных ячеек N на интегральные и локальные экстремальные характеристики

N , млн ячеек	Nu_{mm}/Nu_{mmp1}	ζ/ζ_{pl}	$-U_{min}$	W_{max}
9.0	2.7	2.02	-0.500	1.158
10.8	2.59	1.95	-0.463	1.095
11.1	2.53	1.94	-0.458	1.033

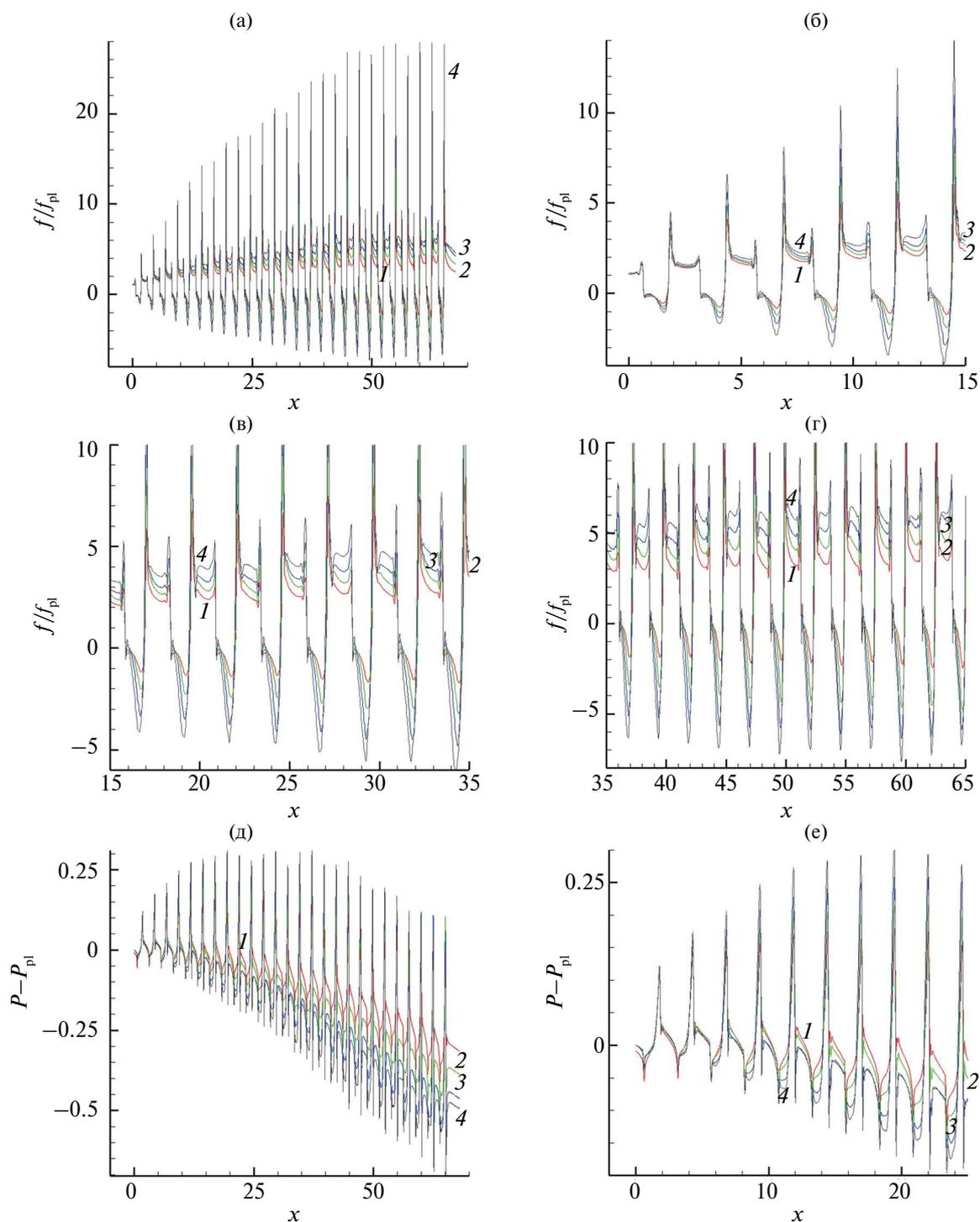


Рис. 4. Влияние Re на продольные распределения относительного трения f/f_{pl} (a)–(г) и перепада статического давления $P-P_{pl}$ (д), (е) в сечении $z = -3.245$, представленные на различных участках канала: 1 – $Re = 1000$, 2 – 1500, 3 – 2000, 4 – 2500.

ных локальных параметров. Сходимость по сеткам удовлетворительная, и в дальнейшем параметрические расчеты проводятся на базовой сетке.

Равномерный поток, входящий в плоскопараллельный длинный канал, по мере удаления от входного сечения ускоряется и трансформируется в сдвиговый поток с нарастающими периферийными максимумами скорости $U(z, y)$ в окрестности боковых стенок канала над входными участками наклонных канавок. В [21] продемонстрировано удовлетворительное согласие измеренных и рассчитанных профилей $U(z)$ в срединном сечении 22-й канавки на высоте $y = 0.4$ при $Re = 1000$. На рис. 3 показано влияние числа Re на профили скорости $U(z, y)$ в срединных сечениях 22-й канавки при $x = 55.5$. Симметричный характер ламинарного течения в ядре канала сохраняется с ростом Re от 1000 до 5500. Как уже отмечалось при анализе профилей $U(y)$ для $Re = 1000$ на рис. 2, максимум U располагается над входной частью 22-й канавки, а в приосевой зоне наблюдается провал U . Пиковые зоны $U(z, y)$ простираются на довольно продолжительные участки в окрестностях боковых стенок канала. Минимум $U(z, y)$ локализуется вблизи структурированной стенки в районе центральной оси канала. С ростом Re наблюдается постепенное поджатие пиковых зон U с приближением максимумов к боковым стенкам канала. Одновременно приосевая зона ядра канального потока становится все более неоднородной, а при высоких Re в окрестности центральной оси у стенки формируются два локальных минимума.

Аномальное отрывное течение и теплообмен в узком канале со структурированной нагретой стенкой с ростом Re характеризуются многократным увеличением экстремальных величин относительного трения f/f_{pl} , перепадов статического давления $P - P_{pl}$, относительной теплоотдачи Nu/Nu_{pl} в продольных сечениях канала, проходящих через центр стыковки сферического сегмента и траншейной части ($z = -3.245$). Параметры с индексами pl определяются в точках на нагретой стенке плоскопараллельного канала с координатами (x, z) , соответствующими точкам на структурированной поверхности.

Подобно численному исследованию [20], по мере удаления от начала структурированного участка канала отрывное течение на входных участках наклонных канавок быстро интенсифицируется, причем с ростом Re наблюдается усиление интенсификации возвратных токов (рис. 4а–4г). При $Re = 1000$ минимальное относительное трение в донной части канавок уменьшается от -1 до -2 , а при $Re = 2500$ — от -2 до -7 . При $Re = 2500$ максимальные величины f/f_{pl} на наветренных кромках канавок увеличиваются от 4 до 28,

а в промежутках между канавками уровень относительного трения растет от 1.5 до 6.

Аномальная интенсификация отрывного течения в наклонных канавках, как известно [31], связана с экстраординарным перепадом давления поперек них в месте перехода от сферического сегмента к траншейной части канавки. Особо следует подчеркнуть, что формирование зон отрицательного статического давления в сферическом сегменте обусловлено генерацией интенсивных смерчеобразных вихревых структур. По мере удаления от входного сечения в начале структурированного участка канала перепады давления в канавках (рис. 4е, 4ж) быстро нарастают на первых восьми канавках, причем максимум $P - P_{pl}$ при $Re = 2500$ на наветренном склоне восьмой канавки оказывается порядка 0.3, а минимум на дне — -0.13 . На удаленных от входа в канал канавках перепады давления стабилизируются.

Зависимости $U(x)$ на разных удалениях от нижней стенки канала в продольном сечении при $z = -3.245$ и $Re = 1000$ (рис. 5а) имеют осциллирующий характер с нарастающими быстрым темпом в начале структурированного участка экстремальными величинами по мере удаления наклонных канавок от входа и уменьшением амплитуды колебаний с ростом y , особенно быстрым при $y > 0.05$. При $y = 0.005$ амплитуда колебаний U возрастает от 0.4 до 0.8 от первой до 26-й канавки, а при $y = 0.05$ она составляет от 0.2 до 0.3. При $y > 0.1$ амплитуды значительно снижаются и не слишком изменяются вдоль канала, находясь в диапазоне 0.03–0.1.

Следует отметить, что минимумы U соответствуют плоским участкам между последовательно расположенными канавками, а максимумы U наблюдаются над серединами канавок. Наибольшая интенсификация течения в ядре потока по сравнению со скоростью на входе происходит при $y = 0.4$: U_{max} достигает величин порядка 1.7. При $y > 0.4$ U_{max} постепенно снижается, приближаясь к 0.3 при $y = 0.95$.

С ростом Re до 2500 (рис. 5б) происходит значительное увеличение амплитуды колебаний U и локальных максимумов U над канавками на расстояниях y от 0.005 до 0.1, причем при $y = 0.1$ U_{max} достигает 1.75, т.е. превосходит максимум U при $y = 0.4$ для $Re = 1000$. Локальные максимумы $U(x)$ при $y = 0.4$ оказываются меньше, чем для $Re = 1000$. Также интересно отметить рост $U(x)$ при $y = 0.95$ по мере развития течения во второй половине канала.

И наконец, для $Re = 5500$ (рис. 5в) наблюдается существенная трансформация течения во второй половине канала, связанная с довольно резким уменьшением локальных максимумов U .

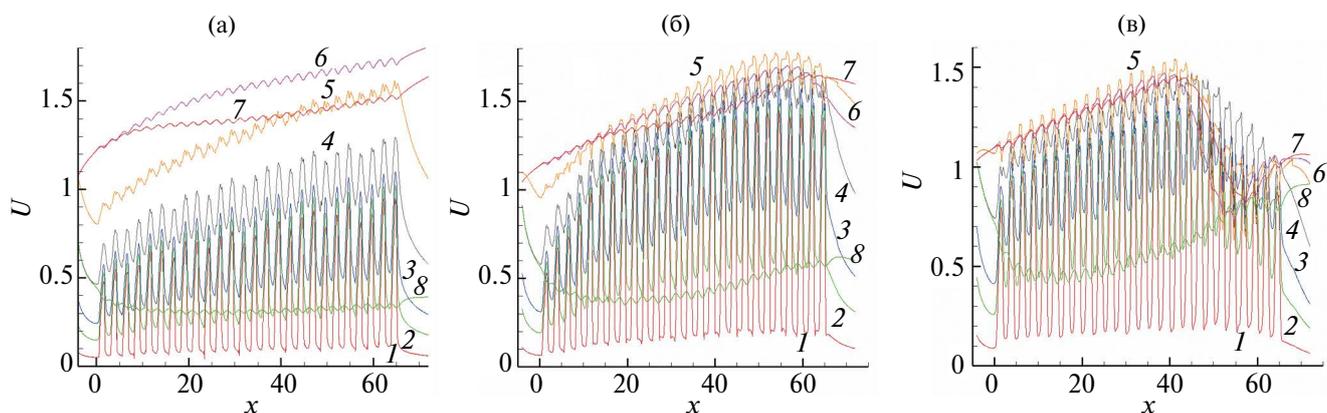


Рис. 5. Распределения скорости U в продольном сечении канала $z = -3.245$, иллюстрирующие локальное ускорение потока в ядре по мере отхода от входного сечения и проходящего через центры сечений стыковки сферических сегментов и цилиндрических траншей R , при $Re = 1000$ (а), 2500 (б), 5500 (в) и различных y : $1 - y = 0.005$, $2 - 0.15$, $3 - 0.025$, $4 - 0.05$, $5 - 0.1$, $6 - 0.4$, $7 - 0.6$, $8 - 0.95$.

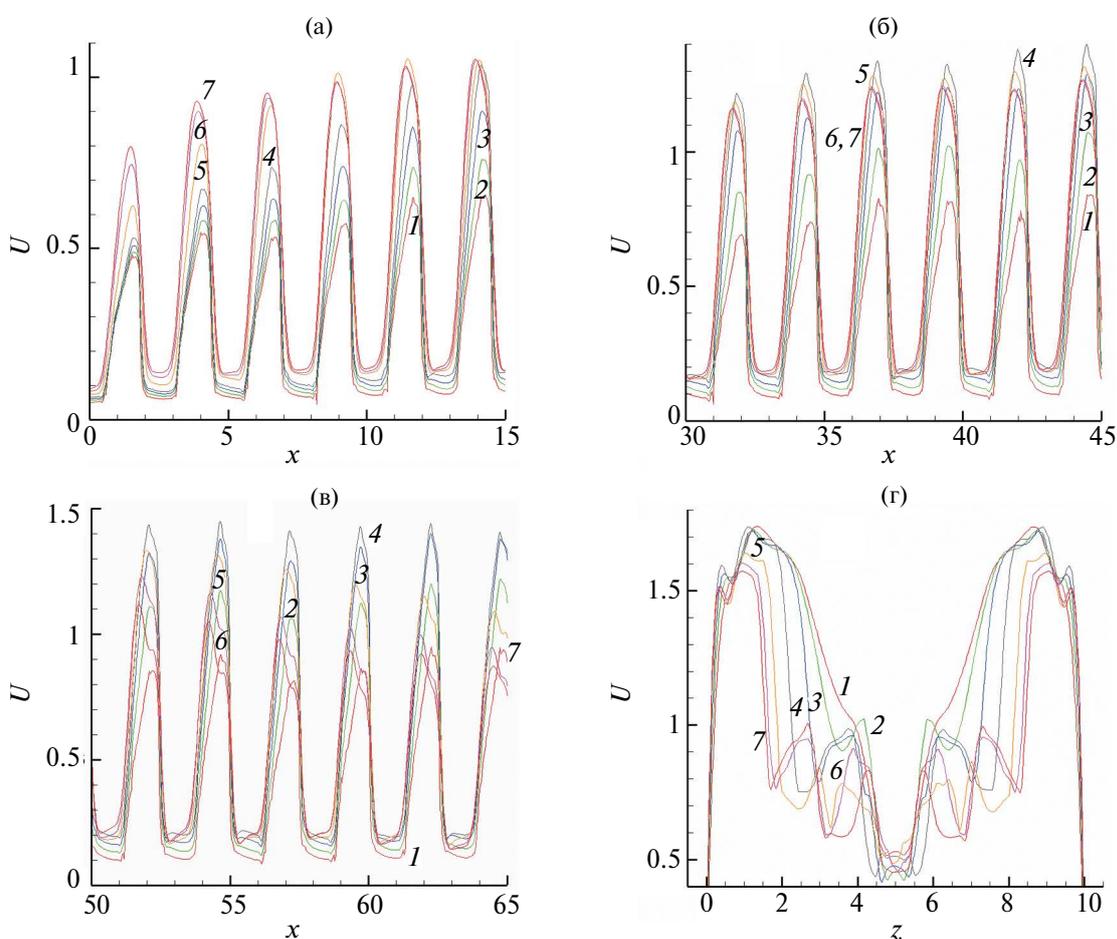


Рис. 6. Влияние Re на ускорение потока в канале при сравнении продольных распределений U -компоненты скорости при $y = 0.005$ в сечении с координатой точки R (см. рис. 3), $z = -3.245$ (а)–(в) и поперечных распределений в районе 22-й канавки при $x = 55.5$ и $y = 0.4$ (г): $1 - Re = 1000$, $2 - 1500$, $3 - 2000$, $4 - 2500$, $5 - 3500$, $6 - 4500$, $7 - 5500$.

Наибольшие величины U_{max} отмечаются при $y = 0.1$, причем на выходе из канала они падают почти до 1 с 1.4 в середине канала. При $y = 0.95$ $U(y)$ заметно подрастает во второй половине канала, приближаясь к величине 0.9.

На рис. 6 показано влияние Re на распределения $U(x)$ вблизи стенки на высоте $y = 0.005$ в продольном сечении канала $z = -3.245$ и на профили $U(z)$ в середине 22-й канавки ($x = 55.5$) на высоте $y = 0.4$. Осцилляции продольной составляющей

скорости с нарастанием локальных максимумов над канавками по мере удаления от входа в канал сохраняются на всех трех рассмотренных участках канала (рис. 6а–6в). На первом ближайшем к входу участке наблюдается интенсификация ламинарного потока в пристеночном слое канала над входами в канавки, причем локальные максимумы монотонно возрастают с ростом Re . Например, для $Re = 5500$ к шестой канавке U_{\max} увеличивается с 0.7 до 1. На втором среднем участке канала протяженностью от 30 до 45 происходит трансформация потока с незначительным снижением локальных максимумов по мере роста Re свыше 2500 (кривые 4). При этом U_{\max} для $Re = 2500$ достигает к концу участка величины 1.4. На третьем, ближайшем к выходу из канала участке протяженностью от 50 до 65 наблюдаются наибольшие величины максимумов $U(x)$ для $Re = 2500$ порядка 1.45, а также усиливается отмеченное выше снижение U_{\max} с ростом Re . Для $Re = 5500$ к концу участка U_{\max} уменьшается до 1.

Трансформация профиля скорости $U(z)$ поперек канала в районе 22-й канавки на высоте $y = 0.4$ (рис. 6г) демонстрирует влияние Re на профиль продольной скорости в ядре канального потока. Равномерный поток на входе в канал по мере приближения к его концу приобретает сдвиговой характер с двумя максимумами скорости вблизи боковых стенок и минимумом в срединной плоскости. Как уже отмечалось при анализе рис. 3, с ростом числа Рейнольдса профиль скорости $U(z, y)$ в поперечном сечении 22-й канавки изменяется в центральной приосевой части канала. Распределения $U(z)$ на высоте $y = 0.4$ сохраняют симметрию по координате z , но при возрастании Re приобретают локальные максимумы и минимумы (начиная с $Re = 1500$). При $Re < 2500$ образуются два максимума и два минимума, а для $Re > 3500$ их число удваивается. Пристеночные максимумы до $Re = 2500$ остаются неизменными (порядка 1.7), а в дальнейшем несколько снижаются до 1.6. Протяженность этих максимумов по мере роста Re уменьшается, однако в диапазоне Re от 3500 до 5500 происходит их стабилизация. Короткая зона минимальной (порядка 0.5) скорости U в центре канала практически от числа Re не зависит.

Интенсификация отрывного ламинарного течения в канале со структурированной стенкой с ростом Re иллюстрируется поведением экстремальных величин декартовых составляющих скорости потока в канале U_{\max} , возвратных токов в верховьях канавок ($-U_{\min}$), восходящих V_{\max} и нисходящих ($-V_{\min}$) потоков во входных частях канавок, вторичных закрученных потоков W_{\max} , формирующихся внутри ка-

навок (рис. 7). По мере увеличения Re до 2500 U_{\max} остается почти неизменным на уровне 1.85, а в дальнейшем постепенно уменьшается до 1.7 для $Re = 5500$. Абсолютная скорость возвратных токов ($-U_{\min}$) монотонно увеличивается от 0.2 до 0.73 с ростом Re от 1000 до 4000. При последующем повышении $Re - U_{\min}$ несколько снижается до уровня 0.67. Максимальная скорость вторичного течения в канавках W_{\max} довольно быстро и почти линейно возрастает от 0.75 до 1.25 в промежутке Re от 1000 до 2500. С дальнейшим ростом Re W_{\max} несколько снижается и остается на уровне 1.2. Максимальная скорость восходящих потоков V_{\max} в канавках растет практически одинаково с $-U_{\min}$ для Re от 1000 до 2500 и достигает 0.55. С дальнейшим увеличением Re V_{\max} изменяется незначительно и сохраняется на уровне 0.5. Максимальные абсолютные величины нисходящих потоков в канавках растут с повышением Re в промежутке от 1000 до 2500 с меньшим темпом, чем V_{\max} , достигая значения 0.43 при $Re = 2500$. С дальнейшим увеличением $Re - V_{\min}$ нисходящих токов не превышает 0.4.

Локальное число Нуссельта на структурированной нагретой стенке определяется по нормальному градиенту температуры, отнесенному к разнице между температурой стенки и среднemasсовой температурой в сечении канала, согласно описанной в [32] методике. Циклическое увеличение относительной теплоотдачи Nu/Nu_{pl} по длине канала в продольном сечении входных участков канавок при $z = -3.245$ значительно усиливается по мере роста Re (на рис. 8 показаны кривые 1–4 для $Re = 1000–2500$). Макси-

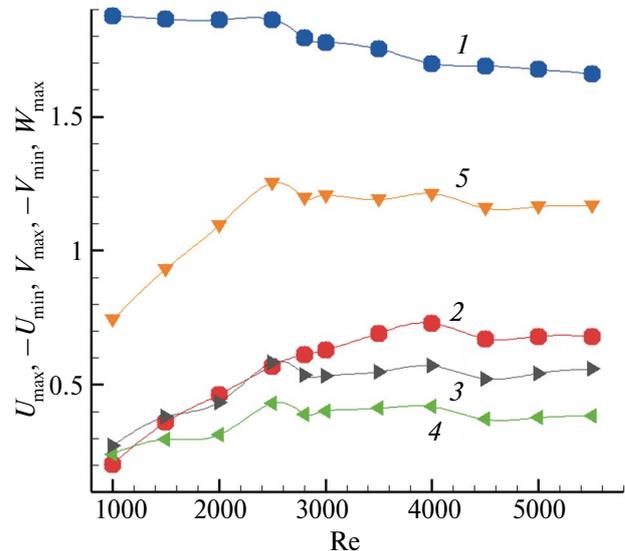


Рис. 7. Влияние числа Рейнольдса на экстремальные величины продольной, вертикальной и трансверсальной составляющих скорости: 1 — U_{\max} , 2 — $(-U_{\min})$, 3 — V_{\max} , 4 — $(-V_{\min})$, 5 — W_{\max} .

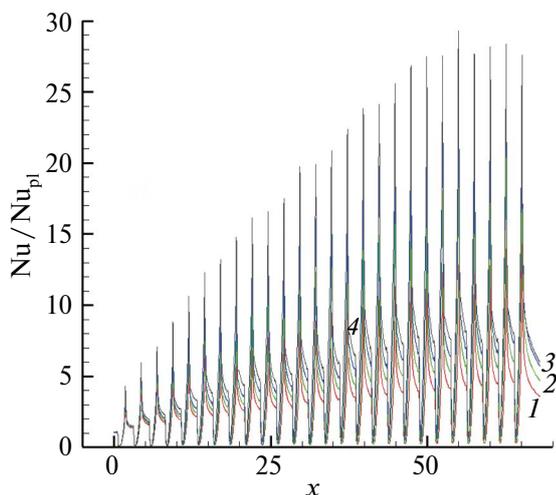
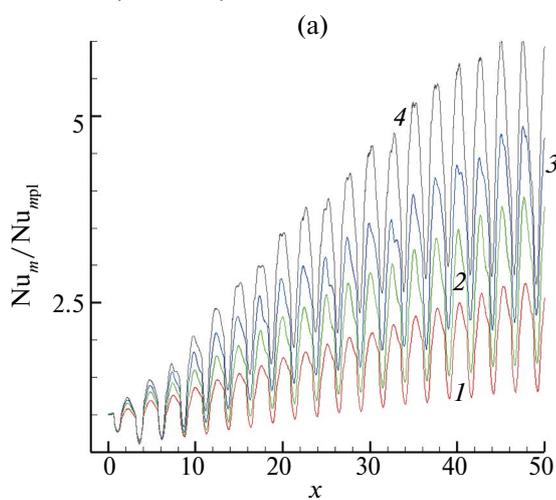


Рис. 8. Влияние Re на продольное распределение $Nu/Nu_{pl}(x)$ в сечении $z = -3.245$: 1 – $Re = 1000$, 2 – 1500, 3 – 2000, 4 – 2500.



(б)

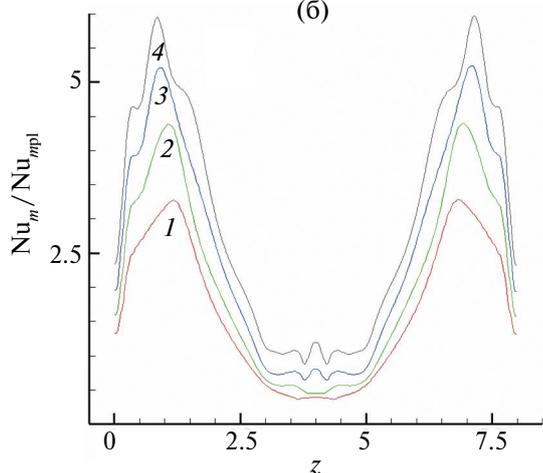


Рис. 9. Зависимости осредненных по поперечным полосам чисел Нуссельта $Nu_m/Nu_{mpl}(x)$ (а), построенные в различных масштабах, и осредненных по продольным полосам чисел Нуссельта $Nu_m/Nu_{mpl}(z)$ (б) при удалении от входного сечения с увеличением Re : 1 – $Re = 1000$, 2 – 1500, 3 – 2000, 4 – 2500.

мумы относительной теплоотдачи на наветренных кромках канавок быстро увеличиваются и приближаются к стабилизации в конце канала. Для $Re = 2500$ $(Nu/Nu_{pl})_{max}$ возрастают от 4 до 28. Внутри канавок на подветренных сторонах наблюдается резкий провал Nu/Nu_{pl} до уровня, не превышающего 0.3 в конце канала. В промежутках между канавками относительная теплоотдача уменьшается, но ее средний уровень растет по длине канала, достигая величин порядка 7 для $Re = 2500$.

Распределения проинтегрированных по поперечным и продольным полосам относительных чисел Нуссельта Nu_m/Nu_{mpl} характеризуют удельную тепловую эффективность структурированных энергоэффективных поверхностей узкого канала (рис. 9). По длине канала она нарастает от канавки к канавке по мере удаления от входа в канал. Минимумы Nu_m/Nu_{mpl} приходятся на проекции подветренных склонов канавок, а максимумы – на наветренные склоны и промежутки между канавками. Осцилляции $Nu_m/Nu_{mpl}(x)$ возрастают по длине канала для чисел Рейнольдса от 1000 до 2000. С выходом Re на 2500 после 18-й канавки наблюдается стабилизация максимумов Nu_m/Nu_{mpl} на уровне 6 с последующим снижением после 22-й канавки до 5.25 в конце канала. Распределения Nu_m/Nu_{mpl} по поперечной координате z характеризуются двумя максимумами в окрестностях боковых стенок канала, величины которых существенно возрастают с увеличением Re . Так, $(Nu_m/Nu_{mpl})_{max}$ растет почти вдвое при изменении Re от 1000 до 2500, приближаясь к 6. Минимальная удельная тепловая эффективность на-

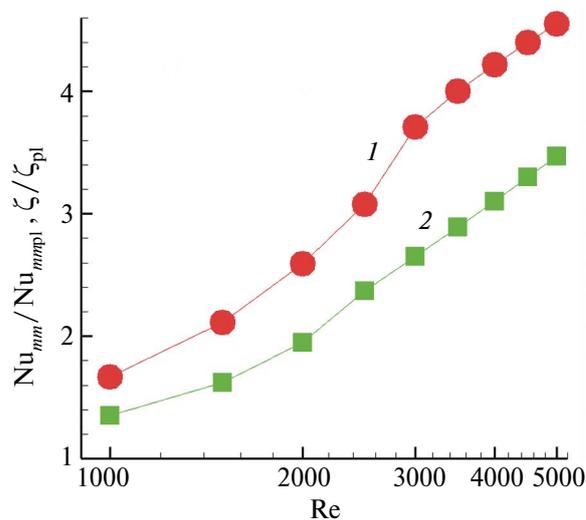


Рис. 10. Влияние Re на рост относительной теплоотдачи Nu_m/Nu_{mpl} (1) на структурированной стенке канала и увеличение относительных гидравлических потерь ζ/ζ_{pl} (2) в канале.

блюдается в середине канала, причем с ростом Re она выходит на уровень 1.

Проинтегрированные по поверхности структурированного участка канала кривые Nu_{mm}/Nu_{mmp1} определяют тепловую эффективность энергоэффективной стенки, а относительные коэффициенты гидравлических потерь ζ/ζ_{pl} , рассчитанные по методике [32], связаны с перепадом полного давления (рис. 10). Обе прогнозируемые характеристики отличаются возрастанием по закону, близкому к квадратичному, с ростом Re в диапазоне до $Re = 3000$ и по линейному закону для Re свыше 3000. Наблюдается преобладающий рост $Nu_{mm}/Nu_{mmp1}(Re)$ по сравнению с $\zeta/\zeta_{pl}(Re)$. Трехкратное увеличение Nu_{mm}/Nu_{mmp1} при $Re = 2500$ сопровождается 2.4-кратным повышением ζ/ζ_{pl} . При $Re = 5500$ Nu_{mm}/Nu_{mmp1} достигает наибольшего значения 4.6 при $\zeta/\zeta_{pl} = 3.5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обосновано явление локального ускорения ламинарного потока с максимумом продольной скорости в сдвиговом течении порядка 1.8 над входной частью канавок. Измеренные методом SIV профили $U(y)$ в трех точках 22-й наклонной канавки в узком канале с 26 двухрядными канавками на стенке хорошо согласуются с численными прогнозами на основе решения уравнений Навье–Стокса при $Re = 1000$. Установлена связь локального ускорения потока в ядре канала с аномальной интенсификацией отрывного ламинарного течения в двухрядных канавках с ростом числа Рейнольдса от 1000 до 2500. При $Re = 2500$ в продольном сечении входных частей удаленных от входа канавок f/f_{pl} снижается до -7 , а U_{max} в сдвиговых слоях над канавками (на высоте $y = 0.005$) достигает 1.45. Относительная теплоотдача от структурированного участка канала при $Re = 5500$ достигает 4.6 при 3.5-кратном росте относительных гидравлических потерь.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 22-19-00056 (тестирование) и № 23-19-00083 (расчеты)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao J., Hu Z., Yang Q., Liang X., Wu H. Fluid Flow and Heat Transfer in Microchannel Heat Sinks: Modelling Review and Recent Progress // Therm. Sci. Eng. Progress. 2022. V. 29. P. 101203.
2. Мильман О.О., Ананьев П.А. Сухие градирни и воздушнo-конденсационные установкИ (обзор) // Теплоэнергетика. 2016. Т. 63. № 3. С. 3.
3. Kalinin E.K., Dretser G.A., Kopp I.Z., Myakotchin A.S. Efficient Surfaces for Heat Exchangers: Fundamental and Design. Begell House, 2002. 392 p.
4. Dzyubenko B., Kuzma-Kichta Yu., Leontiev A., Fedik I., Kholpanov L. Intensification of Heat and Mass Transfer on Macro-, Micro-, and Nanoscales. Begell House, 2016. 630 p.
5. Rashidi S., Hormozi F., Sunden B., Mahian O. Energy Saving in Thermal Energy Systems Using Dimpled Surface Technology – A Review on Mechanisms and Applications // Appl. Energy. 2019. V. 259. P. 1491.
6. Wei X.J., Joshi Y.K., Ligrani P.M. Numerical Simulation of Laminar Flow and Heat Transfer Inside a Microchannel with One Dimpled Surface // J. Electronic Packaging. 2007. V. 129. P. 63.
7. Xu M., Lu H., Gong L., Chai J.C., Duan X. Parametric Numerical Study of the Flow and Heat Transfer in Microchannel with Dimples // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2016. V. 76. P. 348.
8. Park D.S. Experimental and Numerical Study of Laminar Forced Convection Heat Transfer for a Dimpled Heat Sink. Thesis of Master of Science. Texas A&M University, 2007. 60 p.
9. Bi C., Tang G.H., Tao W.Q. Heat Transfer Enhancement in Mini-channel Heat Sinks with Dimples and Cylindrical Grooves // Appl. Therm. Engng. 2013. V. 55. P. 121.
10. Lu G., Zhai X. Analysis on Heat Transfer and Pressure Drop of a Microchannel Heat Sink with Dimples and Vortex Generators // Int. J. Therm. Sci. 2019. V. 145. P. 105986.
11. Исаев С.А., Леонтьев А.И., Мутяков А.В., Пышный И.А. Интенсификация смерчевого турбулентного теплообмена в асимметричных лунках на плоской стенке // ИФЖ. 2003. Т. 76. № 2. С. 31.
12. Isaev S.A., Schelchkov A.V., Leontiev A.I., Gortyshev Yu.F., Baranov P.A., Popov I.A. Tornado-like Heat Transfer Enhancement in the Narrow Plane-parallel Channel with the Oval-trench Dimple of Fixed Depth and Spot Area // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 109. P. 40.
13. Isaev S.A., Leonardi E., Timchenko V., Usachov A.E. Vortical Investigation of Heat Transfer in Microchannels with Oval Dimples // Heat Transfer Res. 2010. V. 41. № 4. P. 413.
14. Исаев С.А., Леонтьев А.И., Готовский М.А., Усачов А.Е., Жукова Ю.В. Анализ повышения теплогидравлической эффективности при движении трансформаторного масла в микканале с однорядным пакетом сферических и овальных лунок на нагретой стенке // ТВТ. 2013. Т. 51. № 6. С. 884.
15. Исаев С.А., Леонтьев А.И., Корнев Н.В., Хассель Э., Чудновский Я.П. Интенсификация теплообмена при ламинарном и турбулентном течении в узком канале с однорядными овальными лунками // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 390.
16. Исаев С.А., Грицкевич М.С., Леонтьев А.И., Попов И.А., Судаков А.Г. Аномальная интенсификация турбулентного отрывного течения в наклонных однорядных овально-траншейных лунках на стенке узкого канала // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 797.

17. *Исаев С.А., Баранов П.А., Леонтьев А.И., Попов И.А.* Интенсификация ламинарного течения в узком микроканале с однорядными наклонными овално-траншейными лунками // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 9. С. 73.
18. *Исаев С.А., Леонтьев А.И., Мильман О.О., Судakov А.Г., Усачов А.Е., Гульцова М.Е.* Интенсификация теплообмена при ламинарном вихревом течении воздуха в узком канале с однорядными наклонными овальными лунками // ИФЖ. 2018. Т. 91. № 4. С. 1022.
19. *Isaev S.A., Leontiev A.I., Milman O.O., Popov I.A., Sudakov A.G.* Influence of the Depth of Single Row Oval-trench Dimples Inclined to Laminar Air Flow on Heat Transfer Enhancement in a Narrow Microchannel // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 134. P. 338.
20. *Исаев С.А., Леонтьев А.И., Мильман О.О., Никущенко Д.В., Попов И.А.* Энергоэффективные поверхности с многорядными наклонными овално-траншейными лунками для воздушных конденсаторов // Энергетика. 2020. № 4. С. 3.
21. *Исаев С.А.* Генезис аномальной интенсификации отрывного течения и теплообмена в наклонных канавках на структурированных поверхностях // МЖГ. 2022. № 5. С. 13.
22. *Мухеев Н.И., Душин Н.С.* Метод измерения динамики векторных полей скорости турбулентного потока по видеосъемке дымовой визуализации // ПТЭ. 2016. № 6. С. 1.
23. *Isaev S.A., Gritckevich M.S., Leontiev A.I., Milman O.O., Nikushchenko D.V.* Vortex Enhancement of Heat Transfer and Flow in the Narrow Channel with a Dense Packing of Inclined One-row Oval-trench Dimples // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 145. 118737.
24. *Исаев С.А., Баранов П.А., Усачов А.Е.* Многоблочные вычислительные технологии в пакете VP2/3 по аэротермодинамике. Саарбрюкен: LAP Lambert Acad. Publ., 2013. 316 с.
25. *Van Doormaal J.P., Raithby G.D.* Enhancement of the SIMPLE Method for Predicting Incompressible Fluid Flow // Numerical Heat Transfer. 1984. V. 7. № 2. P. 147.
26. *Rhie C.M., Chow W.L.* A Numerical Study of the Turbulent Flow Past an Isolated Airfoil with Trailing Edge Separation // AIAA J. 1983. V. 21. P. 1525.
27. *Pascau A., Garcia N.* Consistency of SIMPLOC Scheme in Collocated Grids // Proc. V European Conf. on Computational Fluid Dynamics ECCOMAS CFD 2010. Lisbon, Portugal, 2010. 12 p.
28. *Leonard B.P.* A Stable and Accurate Convective Modeling Procedure Based on Quadratic Upstream Interpolation // Comp. Meth. Appl. Mech. Eng. 1979. V. 19. № 1. P. 59.
29. *Saad Y.* Iterative Methods for Sparse Linear Systems. 2nd ed. Society for Industrial and Applied Mathematics. Philadelphia, 2003. 567 p.
30. *Demidov D.* AMGCL: C++ Library for Solving Large Sparse Linear Systems with Algebraic Multigrid Method. <http://amgcl.readthedocs.org/>
31. *Исаев С.А., Гувернюк С.В., Никущенко Д.В., Судakov А.Г., Синявин А.А., Дубко Е.Б.* Взаимосвязь аномальной интенсификации отрывного течения и экстраординарных перепадов давления в канавке на пластине при изменении угла наклона от 0 до 90° // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. Вып. 15. С. 39.
32. *Isaev S.A., Kornev N.V., Leontiev A.I., Hassel E.* Influence of the Reynolds Number and the Spherical Dimple Depth on the Turbulent Heat Transfer and Hydraulic Loss in a Narrow Channel // Int. J. Heat Mass Transfer. 2010. V. 53. № 1–3. P. 178.

УДК 536.24

ТЕПЛООБМЕН НА ЧАЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ УЧАСТКЕ ПЛОСКОГО КАНАЛА С ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ ВТОРОГО РОДА ПРИ ЛАМИНАРНОМ ПУЛЬСИРУЮЩЕМ ТЕЧЕНИИ

© 2024 г. Е. П. Валуева

Национальный исследовательский университет
«Московский энергетический институт», Москва, Россия

E-mail: ep.valueva@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2024 г.

После доработки 19.03.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

Предложен метод решения задачи о теплообмене при пульсирующем квазистационарном течении в канале, основанный на использовании результатов расчета для стационарного течения. Данный подход применим при невысокой относительной частоте колебаний (для чисел Вомерсли меньше единицы). Решение системы стационарных уравнений движения, неразрывности и энергии на начальном участке плоского канала проведено методом конечных разностей с помощью итерационной неявной безусловно устойчивой схемы. Рассмотрены два способа вычисления среднего по периоду колебаний числа Нуссельта. Предложено разделить период колебаний на две части, в первой из которых жидкость движется от входа в канал к его выходу (прямое течение), а во второй части периода – в противоположном направлении (обратное течение), что целесообразно при использовании результатов расчета в практических приложениях. Показано, что увеличение теплоотдачи при наложении пульсаций расхода на ламинарное течение наблюдается лишь при больших значениях амплитуды колебания средней по сечению скорости, превышающих единицу. Исследовано влияние на число Нуссельта режимных параметров – безразмерной длины канала и числа Прандтля. Получено, что для относительно коротких каналов осредненные по длине и периоду колебаний числа Нуссельта могут до полутора раз превышать эти величины при стационарном течении. Показано, что результаты расчетов теплообмена при граничных условиях первого и второго рода близки друг к другу.

DOI: 10.31857/S0040364424040089

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация теплообмена в различных теплообменных устройствах, в которых осуществляется ламинарное течение теплоносителей, является важной прикладной задачей [1]. Начиная с середины прошлого века, в экспериментальных и расчетно-теоретических работах рассматривалась возможность повышения теплоотдачи с помощью наложения на течение пульсаций расхода. Например, в экспериментах [2], проведенных для миниканала тепловода, получено, что при относительной амплитуде колебаний расхода $A = 2.5$ теплоотдача увеличивается на 40%. Расчетные исследования теплообмена при пульсирующем ламинарном течении в каналах до сравнительно недавнего времени проводились лишь для амплитуд колеба-

ний средней по сечению скорости, не превышающих единицу.

В работах [3, 4] разработана разностная схема для решения системы уравнений движения, неразрывности и энергии при пульсирующем течении в прямоугольных каналах с $A > 1$. Показано, что только для $A > 1$ наблюдается увеличение средней по периоду колебаний теплоотдачи по сравнению с теплоотдачей при стационарном течении. Проведена классификация режимов пульсирующего течения по безразмерной ча-

стоте колебаний – числу Вомерсли $Wo = \frac{d_\Gamma}{2} \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}$ (d_Γ – гидравлический диаметр, ω – круговая частота колебаний, ν – кинематический коэффициент вязкости). Закономерности пульсирующего течения и теплообмена качественно и ко-

личественно различаются в разных областях частот – квазистационарном режиме при $Wo < 1$, $Wo_T < 1$ ($Wo_T = \sqrt{Pr} Wo$), высокочастотном режиме при $Wo \gg 1$, $Wo_T \gg 1$ и промежуточном режиме. В [4] на основании результатов численного и аналитического решений для граничных условий на стенках канала первого и второго рода сделан вывод, что в высокочастотном режиме среднее по периоду колебаний число Нуссельта может возрасти по сравнению с его значением при стационарном течении до 20% (при $A = 3$).

Расчеты в [3, 4] проведены для развитого (гидродинамически стабилизированного) течения. При постановке задачи предполагалось, что на выходе из канала теплообмен является стабилизированным. Это допущение выполняется лишь для относительно длинных труб. Для коротких каналов, используемых в различных технических устройствах, например рассмотренных в [1], следует использовать другую постановку задачи. В [5, 6] на выходе из канала и на его входе задавались равномерные профили скорости и температуры, при этом безразмерная длина канала является дополнительным режимным параметром.

Для труб конечной длины пульсации расхода оказывают наибольшее влияние на теплообмен, если отношение длины канала к длине тепловой волны, обратно пропорциональной квадрату числа Вомерсли, минимально, т.е. при относительно низких частотах. Поэтому целесообразным является исследование, в первую очередь, теплообмена при пульсирующем течении в квазистационарном режиме. В [5, 6] предложен способ расчета гидродинамических и тепловых величин на начальном гидродинамическом участке при пульсирующем течении на основе данных для стационарного течения. Расчеты проведены для плоского канала. Плоский канал является предельным случаем прямоугольного (щелевого) канала с малым отношением длин его сторон. Такие каналы используются, например, в перспективных теплообменных аппаратах [1].

Гидродинамика и теплообмен на начальном участке плоского канала исследованы еще в прошлом веке. Однако использовать данные, представленные, например, на рисунках в работах [7–9], для расчета гидродинамических и тепловых величин при пульсирующем квазистационарном течении не представляется возможным, поскольку для такого расчета требуются данные, обладающие большой точностью. Поэтому решение системы стационарных уравнений движения, неразрывности и энергии на начальном участке плоского канала проведено с помощью разработанной конечно-разностной схемы.

В представленной работе изучены не только осредненные по периоду колебаний гидро-

динамические и тепловые характеристики течения. Для амплитуд колебаний средней по сечению скорости, превышающих единицу, предложено разделить период колебаний на две части, в одной из которых поток в среднем движется от входа в канал к его выходу (прямое течение), в другой части осуществляется обратное течение. Осредненные по этим частям периода величины в большей степени, чем осредненные по всему периоду, могут быть пригодны для расчета некоторых теплопередающих устройств, в частности теплообменных аппаратов.

Проведено сравнение результатов расчета для граничного условия второго рода с результатами, полученными ранее в [5] для граничного условия первого рода.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При получении гидродинамических величин для квазистационарного течения по данным для стационарного течения используется понятие квазистационарного режима. В этом режиме характеристики течения в каждый момент времени определяются их зависимостями при стационарном течении, соответствующими значению числа Рейнольдса в этот момент. Для пульсирующего течения число Рейнольдса и средняя по сечению скорость меняются во времени по периодическому закону. В данной работе приняты следующие зависимости:

$$Re_t = Re(1 + A \cos \omega t), \quad \langle U \rangle = 1 + A \cos \omega t,$$

где Re – среднее во времени число Рейнольдса, $U = u / \langle \bar{u} \rangle$, u – продольная составляющая вектора скорости, $\langle \bar{u} \rangle = \frac{1}{\pi h} \int_0^{2\pi} \int_0^{h/2} u(y) dy d(\omega t)$ – средняя по сечению и времени скорость, y – расстояние от стенки канала, h – ширина канала, A – амплитуда колебаний, ω – круговая частота колебаний, t – время.

В квазистационарном режиме для гидродинамических и тепловых величин должны выполняться следующие соотношения:

$$U(X, Y, \omega t) = U_s(X / \langle U \rangle, Y) \langle U \rangle (\omega t),$$

$$Po^\tau(X, \omega t) = Po_s^\tau(X / \langle U \rangle) \langle U \rangle (\omega t),$$

$$Po(X, \omega t) = Po_s(X / \langle U \rangle) \langle U \rangle (\omega t),$$

$$T = T_s(X / \langle U \rangle, Y), \quad \Delta T = \Delta T_s(X / \langle U \rangle),$$

$$Nu(X, \omega t) = Nu_s(X / \langle U \rangle).$$

Здесь $X = x / (hRe)$ и $Y = y / h$ – безразмерные продольная и поперечная координаты, $Re = RePr$ – число Пекле; Po и Po^τ – числа Пуазейля для коэффициентов гидравлического сопротивления и сопротивления трения; T – тем-

пература, ΔT – температурный напор (разность температур стенки и средней массовой температуры жидкости), Nu – число Нуссельта; индексом s обозначены величины для стационарного течения.

Числа Пуазейля Ro^τ и Ro являются коэффициентами пропорциональности в зависимости от числа Рейнольдса коэффициентов сопротивления трения $\xi^\tau = \frac{4\tau_w}{\rho <\bar{u}>^2}$ ($\tau_w = \mu(\partial u / \partial y)_{y=0}$ – касательное напряжение на стенке) и гидравлического сопротивления $\xi^p = -\frac{dp}{dx} \frac{2h}{\rho <\bar{u}>^2}$. Число $Ro^\tau = \frac{4\tau_w h}{\mu <\bar{u}>}$ – это безразмерное касательное напряжение на стенке, число $Ro = -\frac{dp}{dx} \frac{2h^2}{\mu <\bar{u}>}$ – безразмерный градиент давления. При ламинарном течении $\xi^\tau = Ro^\tau / Re$, $\xi^p = Ro / Re$. Для стационарного развитого течения в плоском канале $Ro^\tau_\infty = Ro_\infty = 24$.

Число Нуссельта определяется следующим образом: $Nu = (q_w / \Delta T) h / \lambda$ (q_w – плотность теплового потока на стенке). Для граничных условий второго рода на стенках канала $Nu(X, \omega t) \sim 1 / \Delta T(X, \omega t)$. При стабилизированном теплообмене в плоском канале $Nu_\infty = 4.12$.

При расчетах со значениями амплитуд колебаний средней по сечению скорости, превышающими единицу $A > 1$, в некоторой части периода возникает обратное течение среднего потока жидкости: $\langle U \rangle < 0$. В этом случае при вычислении U , Ro , Ro^τ , T , ΔT , Nu в приведенных выше соотношениях X надо заменить на $X - L$, где $L = l / (hRe)$, l – длина трубы.

Гидродинамические и тепловые величины для стационарного течения жидкости с постоянными свойствами находились из решения системы уравнений движения, неразрывности и энергии, записанных в приближении узкого канала. В безразмерном виде эти уравнения записываются как

$$U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} = Pr \left(\frac{Po}{2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0, \quad (2)$$

$$U \frac{\partial \vartheta}{\partial X} + V \frac{\partial \vartheta}{\partial Y} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial Y^2}. \quad (3)$$

Здесь $V = Re v / \langle \bar{u} \rangle$ – безразмерная поперечная составляющая скорости, $\vartheta = \frac{(T - T_0) \lambda}{q_w h}$ – безразмерная температура, T_0 – температура жидкости на входе в канал.

Граничные условия имеют следующий вид. На входе $X = 0$ задаются равномерные профили продольной скорости и температуры: $U = \vartheta = 1$, $V = 0$. На стенке задается условие прилипания и непроницаемости, а также тепловое граничное условие второго рода $q_w = \text{const}$ при $Y = 0$: $U = V = 0$, $\partial \vartheta / \partial Y = 1$. На оси канала $Y = 0.5$ выполняется условие симметрии $\partial U / \partial Y = \partial \vartheta / \partial Y = 0$.

Решение гидродинамической задачи зависит от Y , $x / (hRe)$. Решение уравнения энергии зависит от Y , $X = x / (hRe)$ и режимного параметра – числа Прандтля Pr .

В результате расчетов получены следующие величины для стационарного течения: $U_s(X, Y)$, $Ro_s(X)$, $\vartheta_s(X, Y)$. По профилям скорости и температуры рассчитывались число Пуазейля для сопротивления трения $Ro^\tau(X)$, безразмерная средняя массовая температура жидкости $\vartheta_{bs}(X) = \int_0^1 U_s(X, Y) \vartheta_s(X, Y) dY$, безразмерный температурный напор $\Delta \vartheta_s(X) = \vartheta_w - \vartheta_{bs}$, число Нуссельта $Nu_s(X) = 1 / \Delta \vartheta_s$. Проверялись балансы импульса и энергии. Должны выполняться следующие соотношения, которые можно получить при интегрировании по сечению канала уравнений движения и энергии:

$$\xi^p = \xi^c + \xi^\tau, \quad \vartheta_b = \vartheta_{bs}$$

где $\xi^c = \frac{4}{Pr} \frac{d}{dX} \int_0^{1/2} U^2 dY$ – коэффициент сопротивления, обусловленный конвективными членами в уравнении движения; $\vartheta_{bs} = X$ – безразмерная балансовая температура жидкости.

Расчеты проведены методом конечных разностей. Для решения уравнения движения (1) и энергии (3) использовалась итерационная неявная схема первого порядка по X и второго порядка по Y (схема Самарского). На каждом слое по X решение находилось прогонкой, которая в данном случае всегда устойчива и монотонна. Градиент давления вычислялся методом расщепления. Поперечная составляющая скорости V рассчитывалась из решения уравнения неразрывности (2). Шаг по X увеличивался в геометрической прогрессии, по Y принято равномерное разбиение. Были подобраны оптимальные шаги сетки, обеспечивающие погрешность решения менее 5% вблизи входа в канал и менее 1% вблизи участка стабилизации течения и теплообмена. Контролировались сходимость итераций и балансы импульса, энергии и массы. Небалансы не превышали нескольких процентов.

Верификация численной схемы проведена путем сравнения результатов расчетов с имеющимися данными для стационарного развивающегося течения по гидродинамическим [7] и тепловым [8, 9] характеристикам.

Сравнение результатов расчетов для квази-стационарного течения с экспериментальными данными не представляется возможным в связи с отсутствием последних.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Безразмерными режимными параметрами, от которых зависят результаты расчетов, являются следующие величины: амплитуда колебаний средней по сечению скорости A , число Прандтля Pr , безразмерная длина канала L . В расчетах эти параметры изменялись в диапазонах: $A = 0.5-5$, $Pr = 0.7-7$, $L = 0.025-1$.

Нижний предел значений безразмерной длины канала соответствует значениям, осуществляющимся на практике, например, при течи жидкости с $Pr = 1-7$, $Re = 50-1000$ в щелевом микроканале теплоотвода высотой 1 мм и длиной 5 см.

В приближении узкого канала для стационарного течения числа Нуссельта и Пуазейля при $X = 0$, $Po \rightarrow \infty$, $Po^r \rightarrow \infty$, $Nu \rightarrow \infty$. Для получения физически обоснованного решения задачи и конечных значений указанных величин при $X = 0$ (и при $X = L$ для обратного течения) проведена экстраполяция, что в некоторой степени соответствует более точному решению задачи на основе полных уравнений Навье—Стокса и энергии, в которых учитывается аксиальный перенос импульса и энергии.

Процессы теплообмена во многом определяются гидродинамикой потока. В частности, стабилизация теплообмена может наступить толь-

ко на расстояниях от входа в канал, превышающих расстояния, на которых происходит стабилизация профиля скорости и коэффициентов сопротивления трения. Были уточнены данные о длинах начального гидродинамического участка при стационарном течении в плоском канале. В расчетах получено, что коэффициент сопротивления трения на 3% отличается от своего стабилизированного значения на расстояниях от входа $l_{Hs}^r / h Re = 0.051$, коэффициент гидравлического сопротивления стабилизируется на больших расстояниях — $l_{Hs}^p / h Re = 0.072$. Как показано в [6], перестройка равномерного на входе профиля скорости начинается вблизи стенки, а в центральной части канала изменение скорости происходит на более значительных расстояниях от входа. Хотя сопротивление трения уже стабилизировано, остается заметным вклад в гидравлическое сопротивление конвективных членов уравнения движения.

Для квазистационарного течения гидродинамическая стабилизация прямого и обратного течений достигается лишь на расстояниях от входа, превышающих максимальную длину начального гидродинамического участка l_{max} , которая зависит от максимального числа Рейнольдса для этих течений. В [6] получено, что отношение l_{max} к длине участка стабилизации стационарного течения возрастает с увеличением амплитуды колебаний. Для обратного течения указанное отношение зависит также и от длины канала.

На рис. 1 представлены результаты расчетов чисел Пуазейля Po , Po^r в зависимости от расстояния от входа в канал для разных длин канала

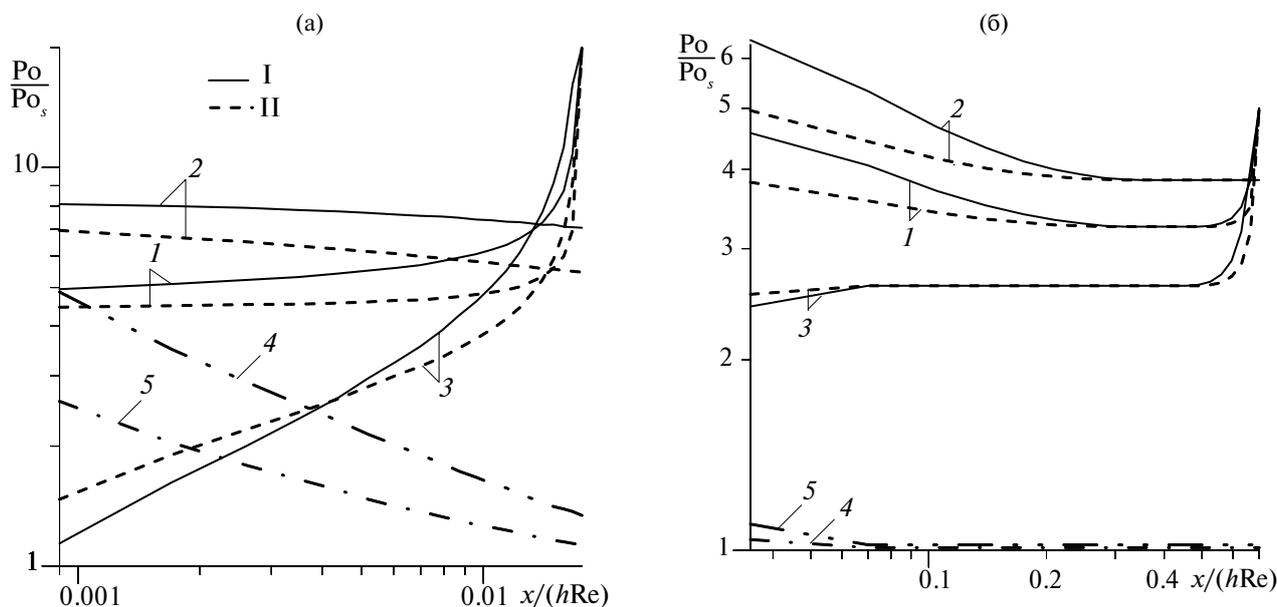


Рис. 1. Изменение числа Пуазейля вдоль канала при $L = 0.025$ (а) и 1 (б): 1 — \overline{Po}/Po_s , 2 — $\overline{Po^d}/Po_s$, 3 — $\overline{Po^r}/Po_s$, 4 — Po_s/Po_∞ , 5 — Po_s^r/Po_∞^r ; I — \overline{Po}/Po_s , II — $\overline{Po^r}/Po_s^r$.

при $A = 5$. Числа Пуазейля, осредненные по периоду колебаний, средние по времени для прямого и обратного течений, превышают свои значения при стационарном течении, особенно для коротких каналов. Для длинных труб наблюдается стабилизация указанных величин на участке вблизи конца канала. Для относительно коротких труб гидродинамическая стабилизация пульсирующего течения отсутствует, $Po > Po^{\tau}$ благодаря вкладу в гидравлическое сопротивление конвективных членов в уравнении движения. Отмеченные эффекты можно объяснить, рассмотрев представленные в [6] изменения вдоль канала чисел Пуазейля в разные моменты времени. Следует отметить, что даже при значениях амплитуды колебаний средней по сечению скорости $A < 1$ осредненные по периоду колебаний числа Пуазейля выше, чем их значения при стационарном течении, что объясняется расширением области гидродинамической стабилизации пульсирующего течения.

Осредненные по периоду колебаний числа Пуазейля приближенно можно описать следующими соотношениями:

$$\overline{Po} \approx 0.5(\overline{Po^d} + \overline{Po^r}), \quad \overline{Po^{\tau}} \approx 0.5(\overline{Po^{\tau,d}} + \overline{Po^{\tau,r}}).$$

Для прямого течения на входе в канал при $X = 0$

$$\overline{Po^d} / Po_s = \overline{Po^{\tau,d}} / Po_s^{\tau} = p^d,$$

$$p^d = \frac{1}{\omega t_0} \int_0^{\omega t_0} [1 + A \cos(\omega t)] d(\omega t) = \sqrt{A^2 - 1} / \omega t_0 + 1;$$

в момент времени $\omega t = \arccos(1/A)$ поток жидкости меняет свое направление. При $A \gg 1$ $\omega t_0 = \pi/2$ и $p^d = 0.64A + 1$; для $A = 5$ $\omega t_0 = 1.77$, $p^d = 3.76$, что соответствует результатам, показанным на рис. 1.

Для обратного течения при $X = L$

$$\overline{Po^r} / Po_s(X = 0) = \overline{Po^{\tau,r}} / Po_s^{\tau}(X = 0) = p^r,$$

$$p^r = \frac{1}{\pi - \omega t_0} \int_{\omega t_0}^{\pi} [1 + A \cos(\omega t)] d(\omega t) = \sqrt{A^2 - 1} / (\pi - \omega t_0) - 1.$$

При $A \gg 1$ $p^r = 0.64A - 1$; для $A = 5$, $p^r = 2.58$. Таким образом, в конце канала значения отношений

$$\overline{Po^r} / Po_s = p^r Po_s(X = 0) / Po_s(X = L),$$

$$\overline{Po^{\tau,r}} / Po_s^{\tau} = p^r Po_s^{\tau}(X = 0) / Po_s^{\tau}(X = L)$$

сильно возрастают, что видно на рис. 1.

В практических приложениях важно вычислить увеличение мощности, требуемой для прокачки жидкости через канал определенной длины при пульсирующем течении. Указанная

мощность пропорциональна перепаду давления p , который можно выразить, используя число Эйлера

$$Eu = [p(x = 0) - p(x = l)] / \rho < \bar{u} >^2 = \frac{1}{2hRe} \int_0^l Po dx.$$

Для стационарного течения за пределами начального гидродинамического участка

$$Eu_s \approx \frac{Po_{\infty} l}{2hRe}.$$

На рис. 2 средние по времени числа Эйлера сравниваются с числом Эйлера при стационарном течении. Видно, что даже при $A = 1$ наблюдается заметное увеличение перепада давления, необходимого для обеспечения пульсирующего течения в канале.

Для получения данных, пригодных для расчета теплообмена при квазистационарном пульсирующем течении, методом конечных разностей проведено решение задачи о теплообмене при стационарном развивающемся течении в плоском канале. Установлена зависимость для длины начального термического участка, о которой ранее имелись лишь приближенные сведения. Для $Pr = 0.7 - 10$ число Нуссельта на 3% отличается от $Nu_{\infty} = 4.12$ при $l/hRe = 0.054(1 + 0.044Pr^{-3.6})$.

Результаты расчета теплообмена при пульсирующем течении представлены на рис. 3–5. Среднее по времени число Нуссельта определяется двумя способами, каждый из которых мож-

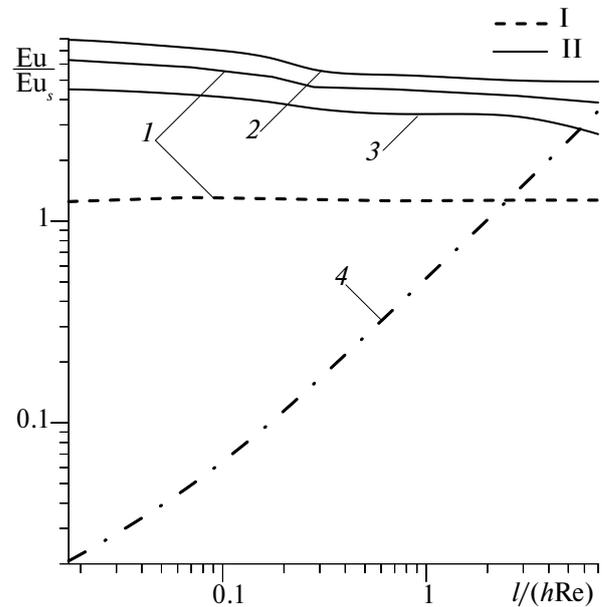


Рис. 2. Зависимость числа Эйлера от длины канала: 1 – \overline{Eu} / Eu_s , 2 – Eu^d / Eu_s , 3 – Eu^r / Eu_s , 4 – Eu_s / Po_{∞} ; I – $A = 1$, II – 5.

но использовать при расчете для тех или иных технических устройств:

$$\overline{Nu}_1 \sim \frac{1}{\Delta T}, \quad \overline{Nu}_2 \sim 1/\overline{\Delta T}.$$

Расчеты показали, что при $A \leq 1$ не наблюдается увеличения средних по времени чисел Нуссельта по сравнению с их стационарными значениями, что подтверждается имеющимися исследованиями. При $A > 1$ с увеличением амплитуды колебаний число Нуссельта возрастает, но увеличивается и мощность на прокачку жидкости через канал (перепад давления). Поэтому це-

лесообразно ограничить амплитуду колебаний значениями, при которых теплоотдача заметно возрастает, а перепад давления остается не слишком высоким. В проведенных расчетах указанное значение A было выбрано равным 5.

На рис. 3 показаны изменения вдоль канала средних по времени чисел Нуссельта для разных длин канала и чисел Прандтля. В отличие от чисел Пуазейля, на входе в канал для прямого течения и на выходе из канала для обратного течения числа Нуссельта во все моменты времени остаются равными их стационарным значениям при $X = 0$. Поэтому увели-

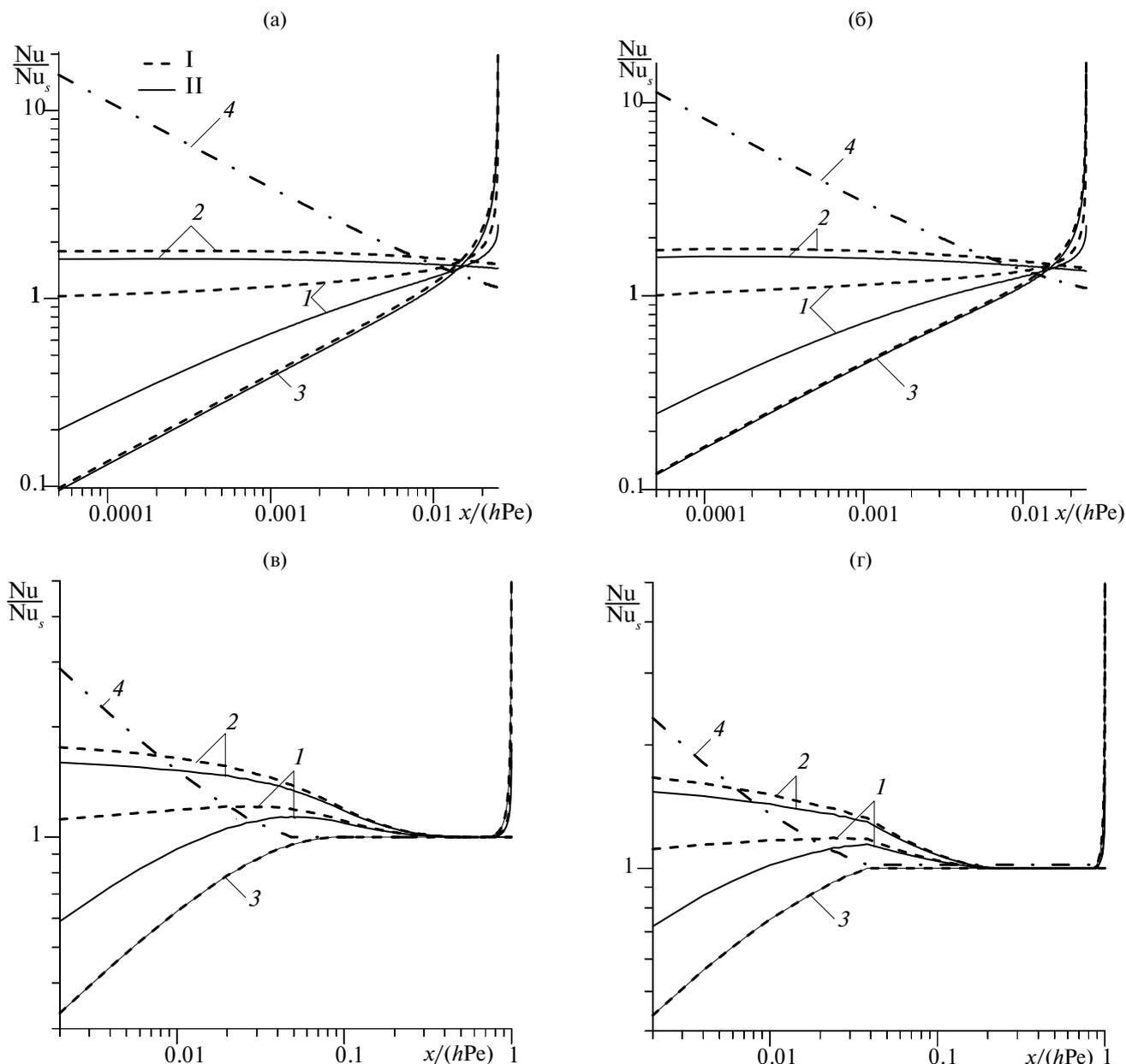


Рис. 3. Изменение числа Нуссельта вдоль канала: (а) – $L = 0.025, Pr = 0.7$; (б) – $0.025, 7$; (в) – $1, 0.7$; (г) – $1, 7$; I – $\overline{Nu}/Nu_s, 2 - Nu^d/Nu_s, 3 - Nu^r/Nu_s, 4 - Nu_s/Nu_s; I - \overline{Nu}_1/Nu_s, II - \overline{Nu}_2/Nu_s$.

чение теплоотдачи при пульсирующем течении всегда будет меньше, чем увеличение гидравлического сопротивления. Для обратного течения в конце канала значения отношения $Nu^r / Nu_s = Nu_s(X=0) / Nu_s(X=L)$ возрастают, но в меньшей степени, чем подобные отношения чисел Пуазейля на рис. 1. Для осредненных по периоду колебаний чисел Нуссельта справедливы следующие соотношения:

$$\overline{Nu}_2 = 1 / (\overline{1 / Nu_1}), \quad \overline{Nu}_1 \approx 0.5 (\overline{Nu_1^d} + \overline{Nu_1^r}).$$

Результаты расчетов, как и полученные в [5] результаты для граничного условия первого рода, свидетельствуют об увеличении средних по времени чисел Нуссельта по сравнению с их значениями при стационарном течении, которое более существенно для относительно коротких каналов. Влияние числа Прандтля на относительное увеличение чисел Нуссельта незначительно. В отличие от [5], значения \overline{Nu}_1 несколько превышают значения \overline{Nu}_2 , а максимум на зависимостях \overline{Nu} / Nu_s для коротких каналов смещен к входу в канал. Эти отличия объясняются тем, что для граничного условия первого рода по времени осредняется и температурный напор ΔT , и плотность теплового потока на стенке, а для граничного условия второго рода – только ΔT .

Отмеченные особенности теплообмена при пульсирующем течении можно объяснить, рассмотрев представленные на рис. 4 изменения вдоль канала чисел Нуссельта в разные моменты времени. В фазах $\omega t = 0, \omega t = \pi$ значения $Nu(X, \omega t)$ выше своих стационарных значений. При $\omega t = \pi/2$ $Nu(X, \omega t) = Nu_s(X)$. В фазе $\omega t = \omega t_0$ по-

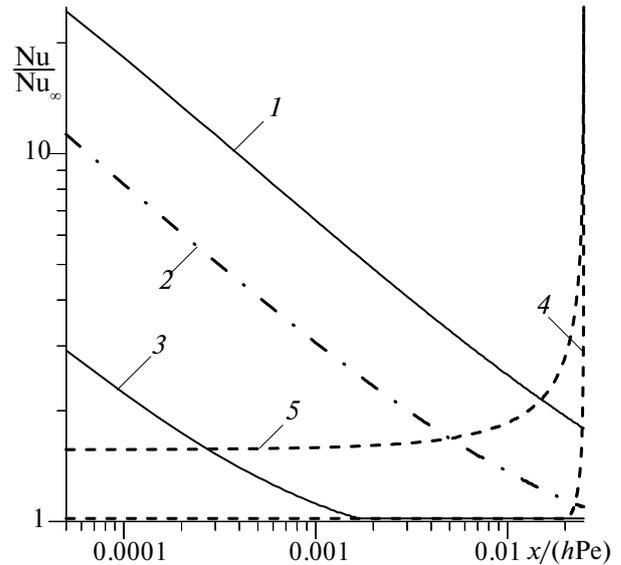


Рис. 4. Изменение числа Нуссельта во времени при $L = 0.025, Pr = 0.7$: 1 – Nu^d / Nu_∞ при $\omega t = 0$; 2 – $Nu^d / Nu_\infty, Nu_s / Nu_\infty$ при $\omega t = \pi/2$; 3 – Nu^d / Nu_∞ при $\omega t \approx \omega t_0$; 4 – Nu^r / Nu_∞ при $\omega t \approx \omega t_0$; 5 – Nu^r / Nu_∞ при $\omega t = \pi$.

ток жидкости меняет свое направление, поэтому при всех X (кроме $X = 0$ для прямого течения и $X = L$ для обратного течения) $Nu^d = Nu^r = Nu_\infty$; отношения $Nu^d / Nu_s(X) = Nu^r / Nu_s(X) < 1$, если отсутствует стабилизация стационарного теплообмена. Для обратного течения вблизи входа в канал уменьшение указанных отношений, осредненных по времени, видно на рис. 3.

На рис. 5 показаны средние по времени и длине канала числа Нуссельта в зависимости от длины канала при амплитуде колебаний сред-

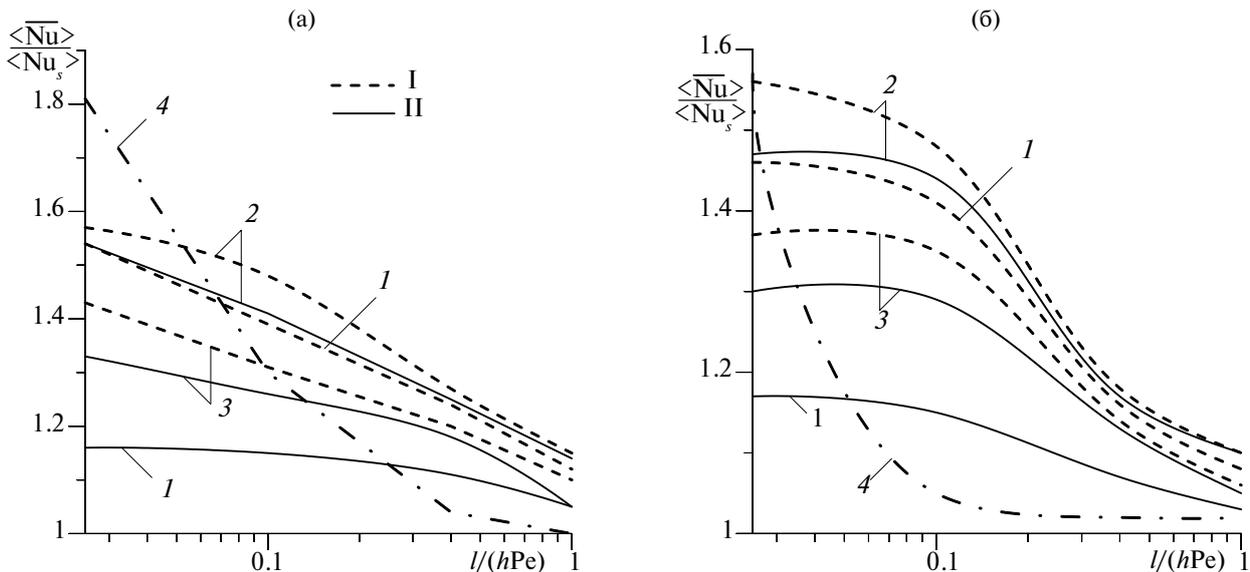


Рис. 5. Зависимость среднего по времени и по длине канала числа Нуссельта от длины канала при $Pr = 0.7$ (а) и 7 (б): 1 – $\langle \overline{Nu} \rangle / \langle \overline{Nu_s} \rangle$, 2 – $\langle \overline{Nu^d} \rangle / \langle \overline{Nu_s} \rangle$, 3 – $\langle \overline{Nu^r} \rangle / \langle \overline{Nu_s} \rangle$, 4 – $\langle \overline{Nu_s} \rangle / Nu_\infty$; I – $\langle \overline{Nu_1} \rangle / \langle \overline{Nu_s} \rangle$, II – $\langle \overline{Nu_2} \rangle / \langle \overline{Nu_s} \rangle$.

ней по сечению скорости $A = 5$. Наблюдается увеличение средних чисел Нуссельта по сравнению со случаем стационарного течения, особенно для коротких каналов. В меньшей степени отмеченный эффект проявляется для обратного течения. При относительно невысоких амплитудах колебаний указанного увеличения чисел Нуссельта не происходит. Например, при $A = 1$ $\langle \text{Nu}_1 \rangle / \langle \text{Nu}_s \rangle = 1$, $\langle \text{Nu}_2 \rangle / \langle \text{Nu}_s \rangle = 0.93$. С ростом числа Прандтля несколько замедляется уменьшение отношений чисел Нуссельта к их стационарным значениям по мере увеличения длины канала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчитаны тепловые и гидродинамические характеристики пульсирующего развивающегося течения в плоском канале в квазистационарном режиме на основе разработанного алгоритма, предполагающего использование данных по этим характеристикам при стационарном течении. Уточнены длины начальных участков при развивающемся стационарном течении в плоском канале. Отличие менее, чем на 3% от своих стабилизированных значений, наблюдается для коэффициента сопротивления трения при $l/h\text{Re} > 0.051$, для коэффициента гидравлического сопротивления – при $l/h\text{Re} > 0.072$, числа Нуссельта – при $l/h\text{Re} > 0.06$.

Расчеты подтвердили, что увеличение средних во времени чисел Нуссельта по сравнению с его величиной при стационарном течении можно ожидать только при значении относительной амплитуды колебаний средней по сечению скорости, превышающей единицу. При этом в более значительной степени возрастают гидравлические потери. Наибольшее влияние на теплообмен наложений пульсаций расхода на ламинарное течение наблюдается в квазистационарном режиме и для относительно коротких труб, которые применяются в микроканальных теплообменных устройствах.

Известно, что для теплообменных аппаратов (ТА) оптимальным является равенство коэффициентов теплоотдачи со стороны обоих теплоносителей. Если один из них находится в состоянии насыщения (при кипении или конденсации) и обладает большим коэффициентом те-

плоотдачи, то повысить коэффициент теплоотдачи со стороны другого теплоносителя можно, наложив на его течение низкочастотные пульсации расхода с большими амплитудами. Таким образом, путем специальной организации движения теплоносителей в ТА можно повысить его энергетическую эффективность. При этом необходимо внести изменения в методику расчета подобных ТА.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-29-00128).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валуева Е.П., Гаряев А.Б., Клименко А.В.* Особенности гидродинамики и теплообмена при течении в микроканальных технических устройствах. М.: Изд. дом МЭИ, 2016. 138 с.
2. *Persoons T., Saenen T., Van Oevelen T., Baelmans M.* Effect of Flow Pulsation on the Heat Transfer Performance of a Minichannel Heat Sink // *J. Heat Transfer*. 2012. V. 134. № 9. 091702.
3. *Валуева Е.П., Пурдин М.С.* Теплообмен при ламинарном течении в прямоугольных каналах // *Теплофизика и аэромеханика*. 2016. № 6. С. 893.
4. *Валуева Е.П., Пурдин М.С.* Гидродинамика и теплообмен при пульсирующем с большими амплитудами колебаний ламинарном течении в каналах // *Теплофизика и аэромеханика*. 2018. № 5. С. 735.
5. *Валуева Е.П., Зюкин В.С.* Теплообмен на начальном гидродинамическом участке плоского канала с граничными условиями первого рода на стенках при ламинарном пульсирующем течении // *ТВТ*. 2022. Т. 60. № 1. С. 56.
6. *Валуева Е.П., Зюкин В.С.* Ламинарное пульсирующее течение на начальном участке плоского канала // *ТВТ*. 2023. Т. 61. № 5. С. 723.
7. *Bodoia J.R., Osterle J.F.* Finite Difference Analysis of Plane Poiseuille and Couette Flow Developments // *Appl. Sci. Res. Sec. A*. 1961. V. 10. P. 265.
8. *Siegel R., Sparrow E.M.* Simultaneous Development of Velocity and Temperature Distributions in a Flat Duct with Uniform Wall Heating // *AIChE J.* 1959. V. 5. № 1. P. 73.
9. *Hwang C.-L., Fan L.-T.* Finite Difference Analysis of Forced-convection Heat Transfer in Entrance Region of a Flat Rectangular Duct // *Appl. Sci. Res. Sec. A*. 1964. V. 13. P. 401.

УДК 533.697.2

АНАЛИЗ RANS/ILES(i)-МЕТОДОМ ВЛИЯНИЯ ТУРБУЛЕНТНОСТИ НАБЕГАЮЩЕГО ПОТОКА НА ТЕЧЕНИЕ В СВЕРХЗВУКОВОМ ВОЗДУХОЗАБОРНИКЕ. РАЗЛИЧНЫЕ РЕЖИМЫ РАБОТЫ ВОЗДУХОЗАБОРНИКА

© 2024 г. А. С. Жигалкин*, Д. А. Любимов**

ФАУ «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова», Москва, Россия

*E-mail: aszhigalkin@ciam.ru

**E-mail: dalyubimov@ciam.ru

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 13.05.2024 г.

Принята к публикации 20.08.2024 г.

С помощью комбинированного RANS/ILES(i)-метода проведены расчеты модельного сверхзвукового воздухозаборника смешанного сжатия. Расчеты проводились на блочно-структурированной сетке, содержащей 9×10^6 ячеек, при различных уровнях турбулентности набегающего потока и дросселирования воздухозаборника. Турбулентность задавалась путем добавления на входной границе однородного изотропного поля пульсаций скорости, сгенерированного с помощью метода синтетических вихрей. Для различных параметров турбулентности набегающего потока получены зависимости от коэффициента расхода осредненных в выходном сечении воздухозаборника коэффициента сохранения полного давления, статического давления, интенсивностей пульсаций давления и скорости, а также других параметров течения. Проанализировано влияние масштабов турбулентных вихрей на структуру мгновенного и осредненного полей скорости в канале воздухозаборника.

DOI: 10.31857/S0040364424040096

ВВЕДЕНИЕ

Полет самолетов происходит в условиях атмосферной турбулентности. Возможны также ситуации, когда они пересекают следы или реактивные струи от пролетевших ранее летательных аппаратов. Попадание турбулентных вихрей в воздухозаборник (ВЗ) самолета может существенно повлиять на его работу, увеличить турбулентные пульсации на входе в двигатель, в частности пульсации давления, а также вызвать отрыв потока либо привести к помпажу ВЗ. Экспериментально создать набегающий поток с заданными параметрами турбулентности очень сложно и затратно, а в случае больших скоростей, скорее всего, невозможно. Выходом может быть расчетное исследование таких течений. Известно, что при численном моделировании течений с лидирующей ролью турбулентных эффектов предпочтительнее использовать вихреразрешающие подходы, которые позволяют явным образом описать нестационарный характер течения, обусловленный тур-

булентными вихрями, и получить пульсации всех параметров течения. Кроме того, они позволяют использовать «синтетическую» турбулентность, которая имитирует турбулентность набегающего потока. С помощью методов RANS нельзя решить указанные задачи.

С учетом того, что в настоящее время активно ведутся работы над проектами сверхзвуковых пассажирских самолетов, исследование влияния турбулентности набегающего потока на работу сверхзвукового ВЗ в особенности актуально. В настоящей работе для решения данной задачи используется комбинированный RANS/ILES(i)-метод высокого разрешения [1], который ранее успешно применялся для расчета турбулентных течений в широком диапазоне скоростей, включая сверхзвуковые. Анализ доступной литературы показал, что в силу сложности задачи число публикаций, в которых представлены результаты расчетов течений в сверхзвуковых ВЗ вихреразрешающими методами, невелико. Некоторые из них приведены в обзорах литературы в статьях [1, 2].

Работ, в которых численно исследовано влияние турбулентности набегающего потока на течение в сверхзвуковых ВЗ, в литературе, доступной авторам настоящей статьи, найти не удалось. Однако есть публикации, в которых экспериментально или с помощью методов RANS исследуется влияние турбулентности набегающего потока на работу дозвуковых ВЗ и различных диффузоров. Так, например, в [3] проведены численные и экспериментальные исследования влияния уровня турбулентности на входе на неоднородность потока на выходе из серпантинного дозвукового воздухозаборного устройства. Экспериментальная часть работы показала заметное влияние турбулентности в набегающем потоке на пространственное распределение параметров в выходном сечении ВЗ. Было выявлено значительное влияние турбулентности на локальные значения коэффициента сохранения полного давления в выходном сечении. При этом результаты численного моделирования с помощью RANS не показали зафиксированных экспериментально эффектов. Аналогичные исследования для дозвукового воздухозаборного устройства с S-образным каналом проведены в работе [4]. В ней экспериментально и с помощью численного моделирования методом RANS установлено, что турбулентность в набегающем потоке приводит к росту потерь полного давления в ВЗ и уменьшению неравномерности поля полного давления в его выходном сечении. В [5] экспериментально исследовано влияние турбулентности набегающего потока на работу двумерного диффузора с плоскими стенками при различных углах раскрытия. Показано, что увеличение интенсивности турбулентности набегающего потока приводит к росту коэффициента восстановления статического давления в диффузоре, а также к уменьшению зоны отрыва. Таким образом, в случае дозвуковых ВЗ и диффузоров турбулентность набегающего потока является достаточно существенным фактором, влияющим на их характеристики. Это также означает, что уровень турбулентных пульсаций на входе в дозвуковой диффузор сверхзвукового ВЗ будет оказывать существенное влияние на характеристики последнего.

Также имеются публикации, в которых исследуется влияние различных возмущений в набегающем потоке на работу сверхзвукового ВЗ. Так, в [6] с помощью метода [1] и его усовершенствованного варианта [7] показано, что даже относительно небольшая неоднородность температуры набегающего потока может оказывать существенное влияние на течение в сверхзвуковом ВЗ. Можно предположить, опираясь на результаты, полученные для дозвуковых ВЗ, что турбу-

лентные пульсации сверхзвукового набегающего потока будут оказывать заметное влияние на течение в сверхзвуковом ВЗ. Это делает исследование влияния турбулентности набегающего потока на течение в указанных ВЗ практически значимой задачей. Однако учет турбулентного контента набегающего потока потребует расчетной сетки с мелкими ячейками, необходимыми для его разрешения, в области внешнего течения. Избежать чрезмерного измельчения сетки позволит использование методов высокого разрешения, к которым относится и RANS/ILES(i)-метод [1].

Настоящая статья является второй частью работы [8], в которой исследованы диссипативные свойства разностной схемы, использованной в [1] на примере моделирования распада однородной изотропной турбулентности – часто используемой задачи для тестирования численных методов. Исследование проведено в широком диапазоне скоростей. Результаты, полученные с помощью метода [1], сопоставлены с результатами метода LES, реализованного в коммерческом программном комплексе ANSYS CFX. Тестирование показало, что схема, используемая в RANS/ILES(i)-методе, имеет относительно невысокий уровень численной диффузии, который снижается с увеличением числа Маха. Выявлено важное для практики достоинство этой схемы: возможность расчета с высокой точностью сверхзвуковых течений со скачками уплотнения без какой-либо модификации или дополнительной настройки метода. Все это делает метод RANS/ILES(i) [1] хорошим кандидатом для исследования до- и сверхзвуковых течений при наличии турбулентной компоненты в набегающем потоке.

В настоящей статье с помощью метода [1] исследовано влияние характеристик турбулентности набегающего потока на течение в модельном сверхзвуковом ВЗ смешанного сжатия с прямоугольным сечением при разном дросселировании. Получены дроссельные характеристики ВЗ при различных уровнях турбулентности набегающего потока, исследовано влияние масштабов турбулентности на структуру мгновенного и осредненного полей скорости в канале ВЗ, а также на уровень пульсаций давления и скорости в ВЗ.

ГЕОМЕТРИЯ ВЗ, РАСЧЕТНАЯ СЕТКА, ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ И ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТОВ

Геометрия ВЗ соответствовала исследованной экспериментально в работе [9]. Ее общий вид представлен на рис. 1. Расчеты с помощью вихреразрешающих методов весьма затратны с вычислительной точки зрения и требуют сеток

с мелкими ячейками. При этом наиболее мелкие ячейки используются внутри ВЗ. Во внешнем потоке сетка может иметь достаточно крупные ячейки. В [2, 6] расчеты настоящим методом проводились для ВЗ [9] на сетках, содержащих $(1.8-4.5) \times 10^6$ ячеек для стационарного набегающего потока. Было получено удовлетворительное совпадение с экспериментом по параметрам течения и турбулентности на выходе из ВЗ. В рассматриваемой в настоящей статье задаче набегающий поток нестационарный и содержит вихревые структуры относительно небольшого размера. Размеры ячеек в набегающем потоке выбирались таким образом, чтобы они позволяли разрешить вихри заданных размеров. Количество ячеек по ширине канала ВЗ составило 66, по высоте – 98, а по длине, считая от начала поверхности торможения – 460. Число ячеек в продольном направлении между входом в расчетную область и началом поверхности торможения равнялось 40, по высоте – 180, по ширине – 154. Общее количество ячеек блочно-структурированной сетки составило 9.6×10^6 . Число Маха набегающего потока равнялось 1.8, число Рейнольдса, вычисленное по высоте H входа в ВЗ (0.1 м), составило 2.9×10^6 .

На рис. 2 представлена расчетная сетка в сечении $Z = 0$. Цифрами обозначены границы расчетной области. В большинстве случаев в задачах газо- и гидродинамики затруднительно в точности воспроизвести условия потока на границе. По этой причине часто используются упрощенные граничные условия, а сами границы располагаются на достаточном удалении от исследуемого объекта, чтобы возмущения, которые могут возникать при упрощенной постановке граничных условий, не влияли на течение около объекта исследования. В тех случаях, когда это возможно, около границ используется сетка с крупными ячейками, которые снижают возмущения из-за схемной диффузии. В описываемых далее расчетах были использованы следующие граничные условия. На границах 1, 2 задавались статические температура и давление набегающего потока, а также скорость с добавлением искусственных пульсаций, сгенерированных с помощью метода синтетических вихрей (SEM) [10]. Уровень турбулентности варьировался путем изменения интенсивности турбулентности I_t и линейного масштаба L_t . Постановка граничных условий на верхней границе 2 в случае турбулентного потока представляет определенную сложность. Эта граница не является сверхзвуковой: нормальная компонента скорости через нее дозвуковая. Была использована упрощенная постановка граничных условий, соответствующая сверхзвуковому набега-

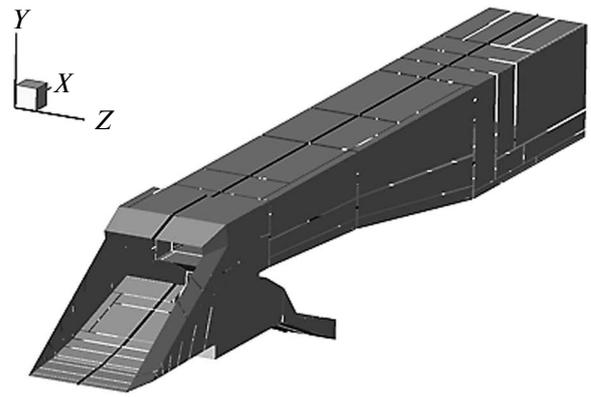


Рис. 1. Общий вид ВЗ: черная линия – сечение $Z = 0$.

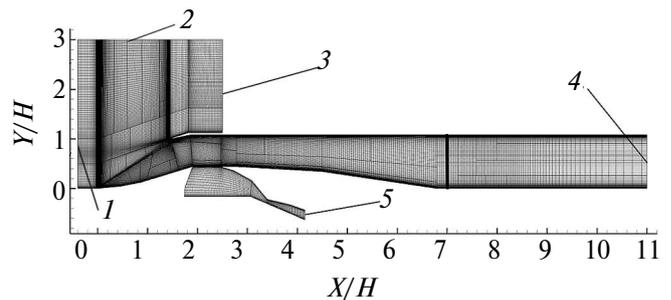


Рис. 2. Расчетная сетка в сечении $Z = 0$: вертикальная черная линия – сечение выхода из ВЗ, в котором рассчитывались осредненные параметры.

ющему потоку. В данном случае фиксация всех параметров формально вызывает переопределенность граничных условий. Однако в методе Роу это не приводит к драматическим для решения последствиям, поскольку потоки на гранях расчетных ячеек вычисляются с учетом знаков характеристических скоростей. Кроме того, верхняя граница расчетной области располагается на достаточно большой высоте, поэтому до нее не доходят возмущения от обтекания ВЗ: скачки уплотнения выходят через правую границу расчетной области. В свою очередь возмущения потока, которые могут быть вызваны упрощенными граничными условиями, также не оказывают влияния на течение в ВЗ. На границах 3, 4 предполагалось сверхзвуковое истечение, и параметры течения экстраполировались изнутри расчетной области. На твердых стенках в зависимости от значения Y^+ в центре ячейки у стенки использовалось граничное условие прилипания, или «закон стенки». На границе 5 (выход из сопла системы слива) задавалось статическое давление набегающего потока. Дросселирование ВЗ осуществлялось за счет сужения канала на участке между границей 4 и сечением выхода из ВЗ. Степень сужения определялась на основе одномерной

модели сопла Лавалья [11]. Площади входа и выхода в рамках этой модели полагались равными значениям площадей соответствующих поперечных сечений канала. На этапе задания граничных условий дроссельная характеристика ВЗ еще неизвестна, поэтому параметры торможения на входе в одномерную модель сопла принимались равными параметрам торможения набегающего потока. В качестве параметра для регулирования степени сужения сопла была выбрана безразмерная плотность тока $q_{\text{ном}}(\lambda)$ в сечении входа в сопло, соответствующем в рассматриваемой постановке задачи сечению выхода из ВЗ. Данная безразмерная физическая величина вводится в теории одномерного течения сжимаемого газа [11] (с. 237) как функция от приведенной скорости λ и коэффициента адиабаты γ , позволяющая определять расход в заданном сечении площадью F по параметрам торможения p^* и T^* [11] (с. 238):

$$G = \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \frac{p^* F q(\lambda)}{\sqrt{RT^*}}}$$

Для выражения расхода эта функция также удобна тем, что ее максимальное значение равно единице и достигается при скорости $\lambda = 1$. В качестве числового параметра, определяющего степень дросселирования ВЗ, величина $q(\lambda)$ выбрана по следующим двум причинам. Во-первых, она монотонно изменяется вдоль дроссельной характеристики ВЗ: от меньших значений в дроссельных режимах, к большим – в режимах с малым дросселированием. Во-вторых, выход из ВЗ в тракте двигателя соответствует входу в компрессор, а $q(\lambda)$ на входе в компрессор, как доказывалось в теории подобия, является одним из двух параметров, наряду с приведенной скоростью λ_u , определенной по окружающей скорости u , постоянство которых обеспечивает подобие режимов течения в компрессоре [12]. Поэтому данный параметр также является одним из определяющих режим работы ком-

прессора, который мог бы находиться за рассматриваемым ВЗ.

Расчеты были проведены в диапазоне номинальных значений безразмерной плотности тока $q_{\text{ном}}(\lambda)$ от 0.5 до 0.7 при различных значениях I_t и L_t турбулентности набегающего потока. Значения, при которых было проведено моделирование течения в ВЗ, представлены в табл. 1. Там же приведены значения периода осреднения $T_{\text{оср}}$ параметров течения: его величина выбиралась приблизительно пропорционально величине L_t . Принципы выбора значений параметров турбулентности изложены в следующем разделе. Диапазон значений $q_{\text{ном}}(\lambda)$ позволил охватить широкий спектр режимов работы ВЗ. При невозмущенном набегающем потоке значения $q_{\text{ном}}(\lambda) \leq 0.56$ соответствуют дроссельным режимам работы (горизонтальная ветвь дроссельной характеристики), $q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.56$ соответствует рабочему режиму (угловая точка дроссельной), $q_{\text{ном}}(\lambda) > 0.56$ – режимам с малым дросселированием (вертикальная ветвь дроссельной характеристики). Значения $q_{\text{ном}}(\lambda)$ приведены в табл. 2.

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ТУРБУЛЕНТНОСТИ НАБЕГАЮЩЕГО ПОТОКА

Турбулентность набегающего потока рассматривается как однородная изотропная турбулентность, которая имеет линейный масштаб порядка или меньше высоты входа в ВЗ $H = 0.1$ м. Мотивация для выбора именно такого типа турбулентности и диапазона линейных масштабов состоит в следующем.

Наиболее вероятный вид турбулентности, с которым летательный аппарат может встретиться во время полета – это атмосферная турбулентность. Эта турбулентность содержит вихри, линейный масштаб которых может существенно превышать размер входа в ВЗ. Например, в [13] приведены результаты ряда измерений спектров скорости во время сильного шторма. В некоторых измерениях величина линейного масштаба превышает величину в 1 км. Учет масштабов такой величины при моделировании течения в ВЗ с помощью вихреразрешающих методов достаточно затруднителен. Кроме того, неоднородности такого масштаба мало влияют на работу ВЗ, размер которого на 2–3 порядка меньше.

В ряде работ, посвященных изучению влияния турбулентности набегающего потока на обтекание аэродинамического профиля, предлагается рассматривать влияние крупных и мелких

Таблица 1. Параметры турбулентности набегающего потока

Тип набегающего потока	I_t , %	L_t , м	$T_{\text{оср}}$, с
1	0.0	–	0.1
2	5.0	0.3	1.3
3	5.0	0.01	0.1

Таблица 2. Значения безразмерной плотности тока

№ режима	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$q_{\text{ном}}(\lambda)$	0.50	0.51	0.52	0.54	0.56	0.58	0.62	0.66	0.70

вихрей на характеристики профиля по отдельности. Например, в [14] исследуется влияние мелкомасштабной атмосферной турбулентности на ламинарно-турбулентный переход при обтекании аэродинамического профиля. Утверждается, что крупномасштабная часть естественной атмосферной турбулентности влияет на процесс обтекания профиля за счет случайных колебаний угла атаки, а мелкомасштабная — за счет проникновения возмущений непосредственно в пограничный слой. Соответственно, предлагается при численных исследованиях изучать данные эффекты по отдельности. В [15] при помощи гибридного RANS/LES-метода исследуется влияние турбулентности набегающего потока на отрыв ламинарного пограничного слоя при различных значениях интенсивности и линейного масштаба. По результатам расчетов авторы [15] также делают вывод о различии механизмов влияния крупных и мелких вихрей на течение около профиля. Очевидно, подобный эффект должен наблюдаться и в случае взаимодействия турбулентности в набегающем потоке с течением в канале ВЗ.

Принципиальную разницу по влиянию крупных и мелких масштабов на работу ВЗ можно проиллюстрировать следующим образом. Представим ВЗ, находящийся в возмущенном потоке, в котором преобладают вихри масштаба L , порядка высоты входа в ВЗ $L \sim H$. В таком случае поле параметров течения на входе будет обладать пространственной неравномерностью, а временной масштаб возмущений в набегающем потоке при достаточно большой скорости набегающего потока будет сопоставим с временными масштабами течения внутри канала ВЗ. При непрерывном увеличении L и постоянной скорости набегающего потока пространственная неравномерность на входе будет уменьшаться, а временной масштаб возмущений расти. В конце концов, при $L \gg H$ пространственная неравномерность практически исчезнет, а временной масштаб возрастет настолько, что течение в ВЗ станет квазистационарным, т.е. в каждый данный момент времени течение в канале ВЗ будет соответствовать тому состоянию (в пределах границы устойчивой работы или вне ее), которое оно бы имело при фиксации во времени текущих параметров набегающего потока. Следовательно, эффект от наличия крупных возмущений в набегающем потоке вполне возможно изучить отдельно, используя при этом отличные от применяющихся в настоящей работе методы, например, RANS или URANS для расчета режимов работы ВЗ, когда течение в нем практически лишено отрывов и близко к стационарному.

Для выбора линейного масштаба турбулентности набегающего потока требуется количественная оценка границ интервала мелких масштабов. Нижняя граница, очевидно, соответствует масштабу Колмогорова, который для атмосферной турбулентности имеет величину порядка 1 мм [16]. В настоящей работе исследуется модельный ВЗ, который существенно меньше в размерах, чем ВЗ того же типа, используемые в пассажирских самолетах. Примем в качестве величины масштабного коэффициента 0.1. В таком случае для рассматриваемой модельной задачи нижняя граница интервала мелких масштабов составит 0.1 мм. Точно оценить верхнюю границу $L_{гр}$ довольно затруднительно, однако можно оценить интервал значений, в котором она находится. Если значение масштаба возмущений выходит за верхнюю границу, то течение становится, как упоминалось выше, квазистационарным. В этом случае, во-первых, поле параметров течения на входе в ВЗ должно быть близко к равномерному. Это накладывает ограничение на соотношение масштаба возмущений $L_{гр}$ и высоты входа в ВЗ $H - L_{гр} \gg H$, т.е. $L_{гр}$ больше, по крайней мере, $10H$. Во-вторых, в случае квазистационарного режима временной масштаб возмущений в набегающем потоке $t_{гр}$ должен быть много больше временного масштаба $t_{ВЗ}$ наиболее крупных вихрей в канале ВЗ, т.е. можно принять, что $t_{гр} > 10t_{ВЗ}$. В-третьих, верхняя граница временного масштаба мелких возмущений не должна существенно превышать временной масштаб наиболее низкочастотных возмущений, которые могут возникать внутри канала сверхзвукового ВЗ — помпажных колебаний. Будем полагать, что временной масштаб $t_{гр}$ находится в пределах $2/f_{помп}$, где $f_{помп}$ — частота помпажа.

Основываясь на приведенных соотношениях, можно оценить положение границы $L_{гр}$ между крупными и мелкими возмущениями для рассматриваемых в настоящей задаче ВЗ и параметров набегающего потока. При использованных в расчетах значениях режимных параметров и числе Маха набегающего потока 1.8 скорость набегающего потока составляет 480 м/с. Величину временного масштаба можно оценить по гипотезе Тейлора как отношение величины линейного масштаба к скорости потока. В качестве характерной скорости для течения внутри канала ВЗ была взята средняя скорость в выходном сечении в режиме, близком к расчетному. Ее величина составляет около 125 м/с при величине безразмерной плотности тока в выходном сечении $q_{ном}(\lambda) = 0.58$. В качестве линейного масштаба для течения в канале взята высота выходного сечения ВЗ, которая равна 0.1 м. В [2] проведено моделирование нестационарных режимов рабо-

ты рассматриваемого ВЗ. Примем значение частоты помпажа $f_{\text{помп}}$ равным установленному по результатам указанного исследования – 16 Гц. При описанных допущениях оценки величины $L_{\text{гр}}$ составят соответственно $L_{\text{гр}} > 1$ м, $L_{\text{гр}} > 4$ м, $L_{\text{гр}} < 60$ м.

В настоящей работе линейные масштабы турбулентности набегающего потока выбраны в диапазоне, удовлетворяющем всем вышеприведенным условиям: от 0.1 мм до 1 м. В рамках этого диапазона можно выделить два характерных интервала: $L < H$ и $L > H$. В каждом из данных интервалов было выбрано по одному значению L : $L = H/10 = 0.01$ м и $L = 3H = 0.3$ м. Небольшое количество исследованных значений линейных масштабов обусловлено существенной продолжительностью нестационарных расчетов характеристик ВЗ в особенности при относительно больших значениях L . Первое из приведенных значений выбиралось таким образом, чтобы оно, с одной стороны, существенно превосходило значение колмогоровского масштаба, с другой, было существенно меньше высоты входа H . Ограничением для выбора второго значения была лишь продолжительность расчета, которая увеличивалась практически пропорционально увеличению L . В следующих разделах настоящей работы для удобства термином «мелкомасштабная» обозначается турбулентность с линейным масштабом $L \ll H$, а «крупномасштабная» – турбулентность с $L \sim H$ или $L > H$.

Известно [17], что всю совокупность линейных масштабов вихрей, присутствующих в турбулентном течении, можно разделить на три интервала: энергонесущий, инерционный и диссипативный. В энергонесущем интервале содержатся наиболее крупные вихри. Эти вихри анизотропны и подвержены влиянию осредненного течения и граничных условий. Они определяют основные особенности течения. Вихри в остальных интервалах изотропны. Измерения спектров скорости во время сильного шторма, проведенные в работе [13], показывают, что вихри с линейным размером около 1–1.5 км находятся в инерционном интервале. Следовательно, в случае атмосферной турбулентности вихри выбранных в настоящей работе масштабов можно рассматривать как изотропные. С анизотропными турбулентными вихрями таких масштабов летательный аппарат может столкнуться при пересечении следа другого летательного аппарата. Однако вероятность наступления такого события довольно низка.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

При представлении результатов расчетов скорости как осредненная, так и мгновенная, отнесены к скорости набегающего потока, а интен-

сивности пульсаций скорости и давления отнесены соответственно к скорости и давлению набегающего потока.

Вначале представлены режимы течения в ВЗ с малым дросселированием, соответствующие вертикальной ветви дроссельной характеристики, когда замыкающий скачок уплотнения заходит достаточно далеко в диффузор. На рис. 3 показаны мгновенные поля скорости в сечении ВЗ $Z = 0$ для $q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.70$ при параметрах набегающего потока из табл. 1. Течение при крупномасштабной турбулентности сильно зависит от времени, поэтому поле скорости показано в два различных момента времени. Анализ мгновенных полей скорости выявил следующее. При крупномасштабной турбулентности в набегающем потоке из-за сопоставимости размера вихря с высотой входа в ВЗ средние по площади значения параметров потока перед ВЗ совершают аperiодические колебания относительно большой амплитуды. В результате воздействие крупномасштабной турбулентности на работу ВЗ в значительной степени сводится к непостоянству числа Маха на входе. При малом дросселировании внутри ВЗ торможение потока происходит в системе косых скачков уплотнения и замыкающем прямом скачке уплотнения (рис. 3а–3в). Изменение M набегающего потока под действием крупномасштабной турбулентности приводит к изменению длины и структуры системы скачков уплотнения, в которых происходит торможение потока в канале ВЗ (рис. 3б, 3в). Мелкомасштабная турбулентность искривляет фронты скачков уплотнения перед входом в ВЗ (рис. 4), причем этот процесс носит нестационарный характер.

Интересно проявляется влияние крупномасштабной турбулентности на течение в ВЗ в важном для практических приложений рабочем режиме при $q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.56$ (рис. 5). Влияние крупномасштабной турбулентности проявляется в изменении числа Маха перед входом в ВЗ. В том случае, когда дросселирование ВЗ соответствует рабочему режиму, в разные моменты времени может реализоваться как режим с малым дросселированием (рис. 5а), так и дроссельный режим – рис. 5б.

На рис. 6 показаны поля осредненной продольной скорости для рабочего режима с $q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.56$. В случае невозмущенного потока (рис. 6а) скачки уплотнения тонкие с резкими градиентами, что свидетельствует о том, что течение имеет стационарный характер. При крупномасштабной турбулентности скачки нестационарные, углы их наклона, положение самих скачков непрерывно меняются. То же относится и к точке, в которой сходятся косые скачки перед входом в ВЗ. Это приводит к «размазы-

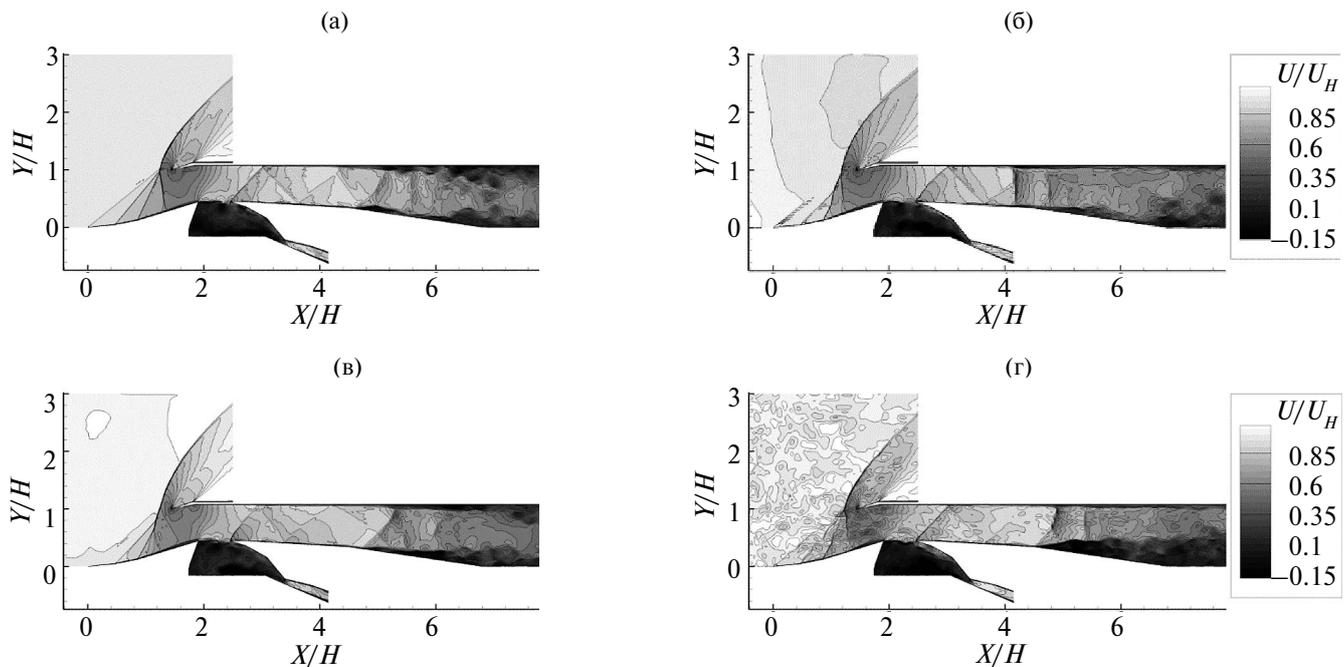


Рис. 3. Влияние турбулентности набегающего потока на мгновенные поля продольной скорости в сечении $Z = 0$ в режиме с малым дросселированием: (а) – невозмущенный поток; (б), (в) – крупномасштабная турбулентность в различные моменты времени; (г) – мелкомасштабная турбулентность.

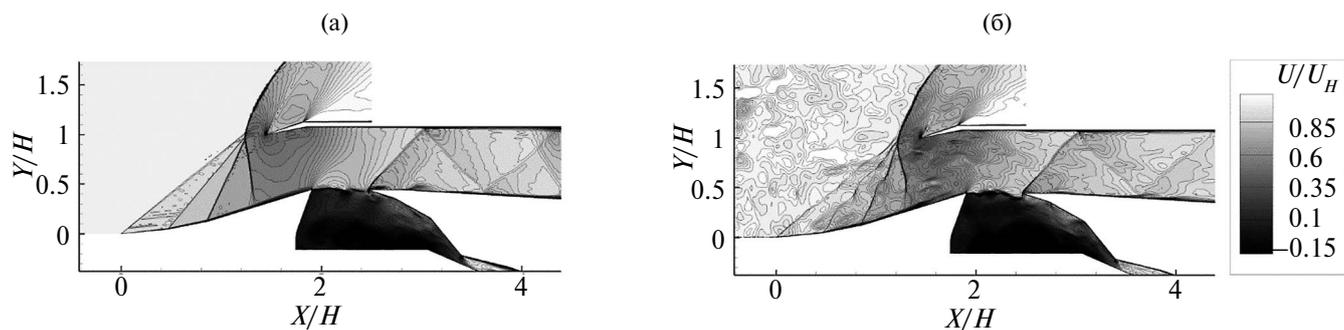


Рис. 4. Влияние мелкомасштабной турбулентности набегающего потока на мгновенные поля продольной скорости в сечении $Z = 0$ в режиме с малым дросселированием: (а) – невозмущенный поток, (б) – мелкомасштабная турбулентность.

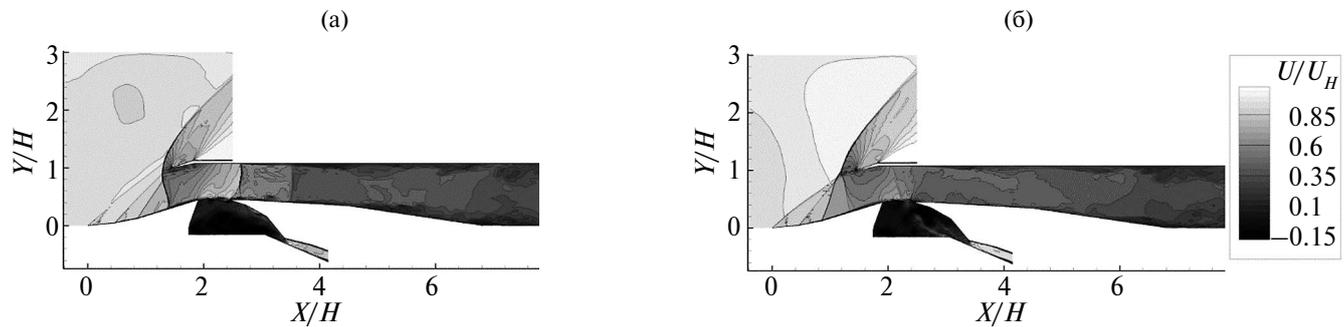


Рис. 5. Поля мгновенной продольной скорости в сечении $Z = 0$ в различные моменты времени в режиме работы, близком к рабочему, при крупномасштабной турбулентности в набегающем потоке: (а) – замыкающий скачок уплотнения внутри канала, (б) – вне канала.

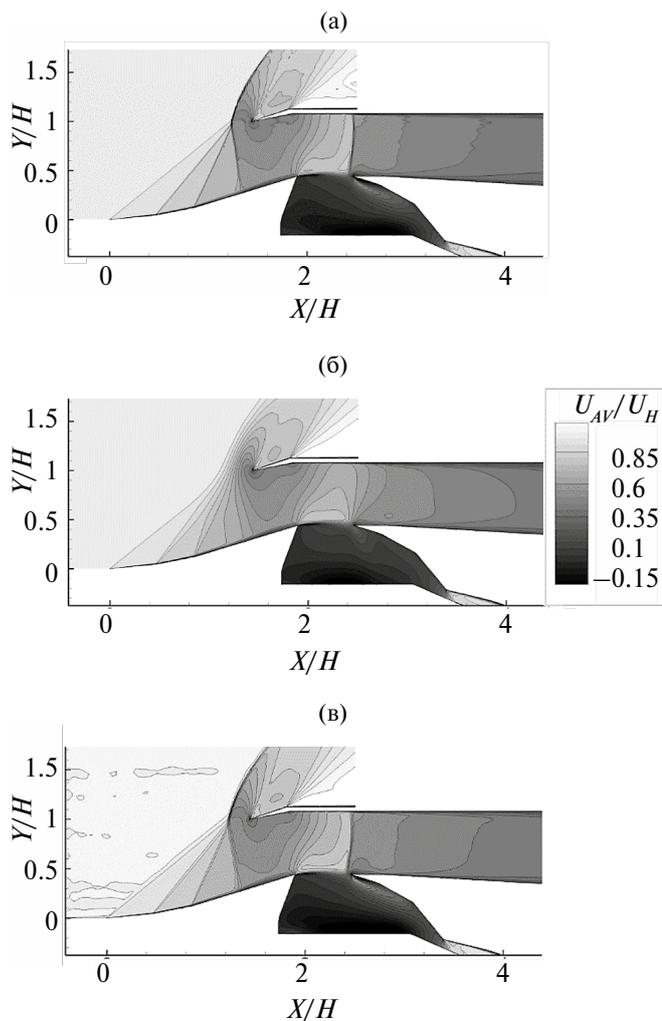


Рис. 6. Влияние параметров турбулентности набегающего потока на осредненные поля продольной скорости при $Z = 0$ в рабочем режиме: (а) – невозмущенный поток, (б) – крупномасштабная турбулентность, (в) – мелкомасштабная турбулентность.

ванию» скачков на осредненном поле скорости (рис. 6б). Кроме того, косые скачки уплотнения «расфокусируются» и не приходят в одну точку. Следствием этого является уменьшение расхода через ВЗ, поскольку линия тока, проходящая на кромку обечайки, проходит ниже. Мелкомасштабная турбулентность приводит к небольшим локальным искривлениям скачков на мгновенном поле скорости (рис. 4), однако заметного их «размазывания» не возникает (рис. 6в).

Турбулентные пульсации в набегающем потоке способствуют повышению устойчивости и симметрии течения. Это хорошо видно на рис. 7, где представлены поля осредненной скорости в выходном сечении ВЗ для режима с малым дросселированием. В случае невозмущенного потока отрыв несимметричный и в основном локализован в левом верхнем углу сечения. Наличие турбулентной составляющей в набегающем потоке приводит к тому, что течение становится симметричным относительно плоскости $Z = 0$. В случае крупномасштабной турбулентности отрыв расположен в нижних углах. Турбулентные вихри мелкомасштабной турбулентности усиливают смешение в диффузоре ВЗ, в результате поток становится более равномерным и отрыв распределен по всей ширине диффузора. При большем дросселировании турбулентность во внешнем потоке слабо влияла на поле скорости в сечении выхода из ВЗ.

На рис. 8 показано влияние турбулентности набегающего потока на уровень пульсаций продольной скорости в ВЗ в дроссельном режиме при $q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.52$. Уровень пульсаций того или иного параметра течения определен как корень из среднеквадратического значения величины пульсаций этого параметра. В случае невозмущенного набегающего потока течение в диффузоре ВЗ практически стационарное, и уровень

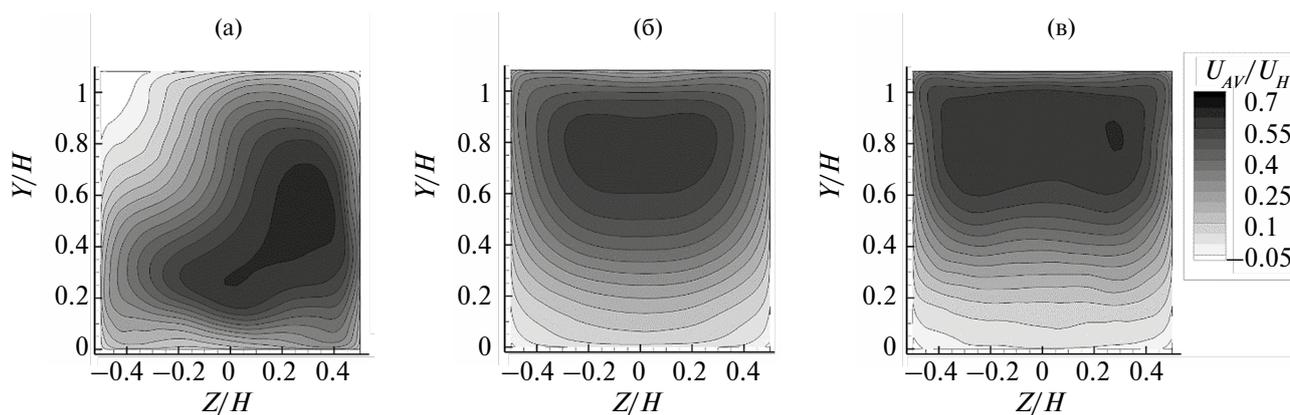


Рис. 7. Влияние турбулентности набегающего потока на осредненные по времени поля продольной скорости, в выходном сечении ВЗ в режиме с малым дросселированием: (а) – невозмущенный поток, (б) и (в) – крупномасштабная и мелкомасштабная турбулентности.

пульсаций скорости невелик (рис. 8а). Скачки уплотнения также стационарны. При крупномасштабной турбулентности картина резко меняется – рис. 8б. Косые скачки уплотнения перед входом в ВЗ становятся нестационарными. Наибольший уровень пульсаций наблюдается при их слиянии в один скачок большой интенсивности, который также меняет свое положение по времени. Внутри диффузора ВЗ наибольший уровень пульсаций наблюдается в той его части, где находится система скачков уплотнения – также нестационарная. Причем максимум наблюдается в конце щели системы слива пограничного слоя. Это свидетельствует о том, что прямой скачок уплотнения основную часть времени находится в этом сечении. При мелкомасштабной турбулентности амплитуда колебаний скачков уплотнения существенно меньше (рис. 8в), однако уровень пульсаций близок к тому, который наблюдался в случае крупномасштабной турбулентности.

В рабочем режиме картина течения близка к показанной на рис. 8. Иной характер пульсаций скорости наблюдается в режиме с малым дросселированием при $q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.7$. В этом случае в диффузоре ВЗ торможение потока происходит в системе косых скачков уплотнения, которая замыкается прямым скачком, расположенным далеко по потоку за щелью для слива пограничного слоя. При невозмущенном набегающем потоке (рис. 9а) до замыкающего скачка уплотнения в диффузоре ВЗ течение близко к стационарному. За прямым скачком в области отрыва около верхней стенки ВЗ наблюдается высокий уровень пульсаций скорости, что свидетельствует о том, что размеры отрывной зоны меняются во времени, а течение в ней имеет выраженный турбулентный характер. Это видно и на рис. 3а. Отрывная зона заметно уменьшает проходное сечение канала ВЗ, он становится конфузорным. В результате происходит повторный разгон потока до сверхзвуковых скоростей и последующее его торможение в скачках уплотнения (рис. 9а).

Случай крупномасштабной турбулентности представлен на рис. 9б. Здесь картина течения перед входом в ВЗ напоминает картину, показанную на рис. 8б: скачки уплотнения меняют свое положение по времени вследствие изменения числа Маха в набегающем потоке. Внутри диффузора ВЗ до замыкающего скачка уплотнения уровень пульсаций скорости небольшой. Наибольшая интенсивность пульсаций скорости наблюдается в отрывной зоне на нижней стенке диффузора за прямым скачком уплотнения, положение которого значительно меняется во времени. В ядре потока также достаточно высокий уровень пульсаций скорости, обусловлен-

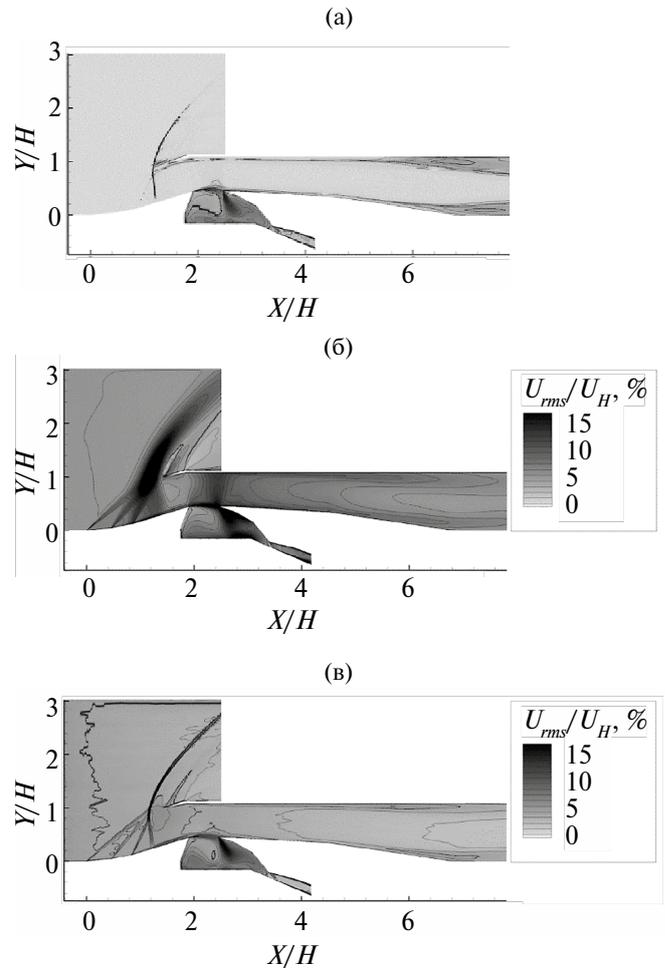


Рис. 8. Влияние турбулентности набегающего потока на поля пульсаций продольной скорости в сечении $Z = 0$ в дроссельном режиме: (а) – невозмущенный поток, (б) – крупномасштабная турбулентность, (в) – мелкомасштабная турбулентность.

ный выраженным нестационарным характером течения во всем диффузоре.

Мелкомасштабная турбулентность в набегающем потоке (рис. 9в) не оказывает существенного влияния на уровень пульсаций скорости до замыкающего скачка уплотнения. Она приводит к колебаниям замыкающего скачка, что провоцирует отрыв пограничного слоя на нижней стенке диффузора вниз по потоку от него. В слое смешения, отделяющем отрывную область от ядра потока, возникают пульсации скорости большой интенсивности. На рис. 9в также видно, что отрывная зона делает канал ВЗ конфузорным, поток вновь разгоняется до сверхзвуковой скорости и далее тормозится в прямом скачке уплотнения.

На рис. 10 показаны дроссельные характеристики ВЗ при разных параметрах турбулентно-

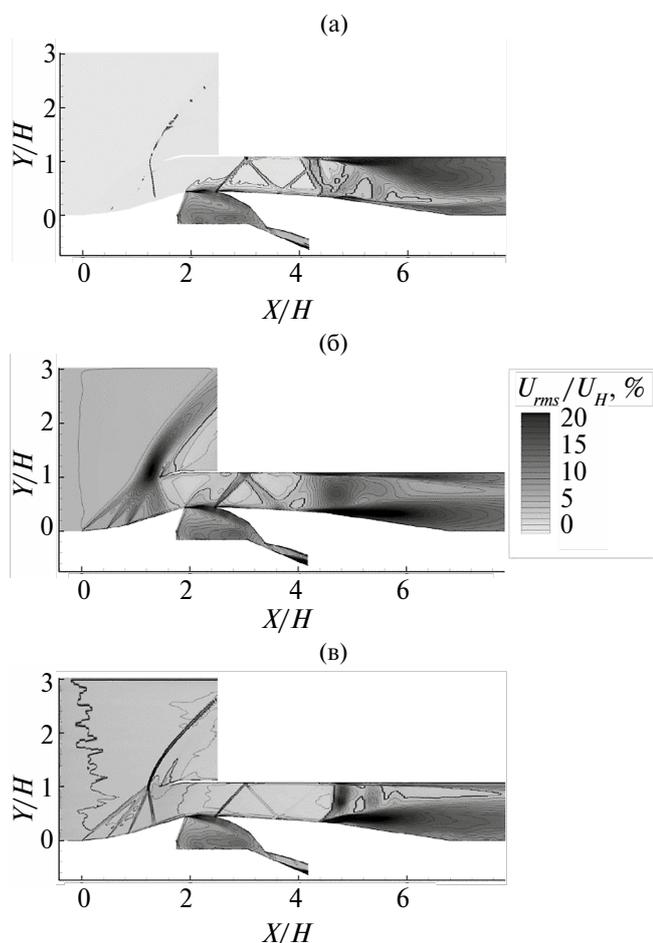


Рис. 9. Влияние турбулентности набегающего потока на поля пульсаций продольной скорости в сечении $Z = 0$ при малом дросселировании: (а) – невозмущенный поток, (б) – крупномасштабная турбулентность, (в) – мелкомасштабная турбулентность.

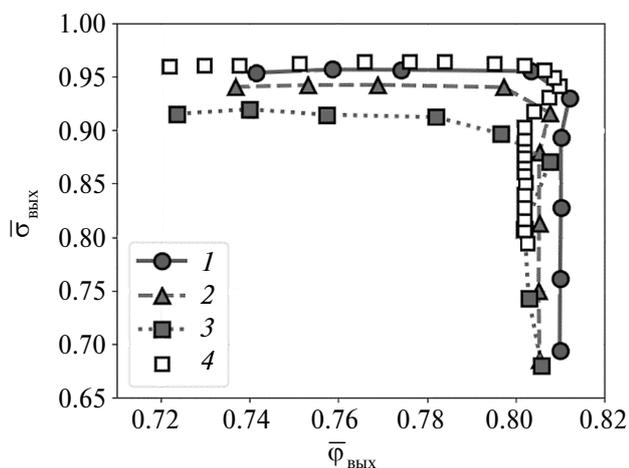


Рис. 10. Влияние турбулентности набегающего потока на дроссельную характеристику ВЗ: 1 – невозмущенный поток, 2 – мелкомасштабная турбулентность, 3 – крупномасштабная турбулентность, 4 – эксперимент [9].

сти набегающего потока. Три линии на графике соответствуют трем исследованным типам набегающего потока. Каждая линия состоит из девяти точек, соответствующих различным значениям $q_{\text{ном}}(\lambda)$ из табл. 2: горизонтальный участок характеристики отвечает меньшим значениям $q_{\text{ном}}(\lambda)$, а вертикальный – большим. На рисунке также представлены экспериментальные данные из работы [9] для этого ВЗ. Видно, что при невозмущенном набегающем потоке уровень потерь полного давления и максимальный коэффициент расхода, полученные в расчете, хорошо совпадают с результатами эксперимента. На всех представленных рисунках коэффициент расхода рассчитывается как отношение среднего по времени значения расхода в выходном сечении ВЗ к величине расхода, рассчитанному по площади входного сечения ВЗ и средним по времени параметрам набегающего потока. Одним из важных параметров, определяющих эффективность работы ВЗ, является коэффициент сохранения полного давления в его выходном сечении $\sigma_{\text{вых}}$. Его значение на представленных графиках рассчитано как отношение величин среднего по времени полного давления, полученных осреднением по площадям, соответственно, выходного сечения ВЗ и сечения входа в расчетную область. При мелкомасштабной турбулентности $\sigma_{\text{вых}}$ уменьшается по сравнению с его значениями при невозмущенном набегающем потоке приблизительно на 1–2% во всех режимах работы. В крупномасштабной турбулентности он уменьшается приблизительно на 3–4% в дроссельных режимах работы и на 2–3% при малом дросселировании. Кроме того, в этом случае положение точки критического режима на дроссельной характеристике смещается в сторону больших значений $q_{\text{ном}}(\lambda)$: при мелкомасштабной турбулентности и невозмущенном потоке критический режим расположен около точки, соответствующей $q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.56$, в то время как при крупномасштабной – при $q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.58$.

На рис. 10 видно, что турбулентность в набегающем потоке в исследованном диапазоне дросселирования приводит и к уменьшению расхода через ВЗ. Причем при мелкомасштабной турбулентности коэффициент расхода при фиксированном $q_{\text{ном}}(\lambda)$ в режимах с малым дросселированием уменьшается относительно значений при невозмущенном потоке на 0.4–0.7% и на 0.5–0.9% в дроссельных режимах, а при крупномасштабной – соответственно на 0.3–1.7% и на 2.1–2.5%. Это связано с тем, что влияние турбулентных пульсаций в набегающем потоке особенно ярко проявляется при крупномасштабной турбулентности: изменяется число Маха перед вхо-

дом в ВЗ, что приводит к изменению углов наклона скачков (см. рис. 3б). В результате среднее по времени положение линии тока, приходящей на кромку обечайки ВЗ, в турбулентном потоке оказывается ниже, чем при невозмущенном потоке.

Причину уменьшения $\sigma_{\text{вых}}$ можно понять, проанализировав рис. 11а–11в. На них представлены осредненные по времени поля коэффициента сохранения полного давления при различных уровнях турбулентности набегающего потока на дроссельном режиме течения ($q_{\text{ном}}(\lambda) = 0.52$) в сечении $Z = 0$. Выбор для рассмотрения дроссельного режима связан с тем, что в этих режимах наблюдается наиболее сильный рост потерь полного давления. Наибольший уровень потерь полного давления в системе скачков уплотнения достигается над точкой слияния косых скачков в один большой интенсивности. При невозмущенном набегающем потоке область с наибольшим уровнем потерь полного давления расположена в основном над обечайкой ВЗ. При крупномасштабной турбулентности скачки на входе в ВЗ нестационарные, положение точки слияния косых скачков колеблется. В результате в некоторые моменты времени область с наибольшими потерями давления опускается заметно ниже обечайки и воздух с низким уровнем полного давления попадает в канал. Вследствие этого средние значения коэффициента сохранения полного давления в канале ВЗ, в особенности у верхней стенки, при крупномасштабной турбулентности оказываются меньше, чем при мелкомасштабной. В результате величина коэффициента сохранения полного давления в выходном сечении ВЗ при крупномасштабной турбулентности уменьшается на 3–4% (рис. 10) по сравнению с $\sigma_{\text{вых}}$ при невозмущенном набегающем потоке. При мелкомасштабной турбулентности (рис. 11в) наблюдается иная картина. Потери возрастают главным образом в скачках уплотнения. Это связано с их локальной деформацией и изменением числа Маха при прохождении через них турбулентных вихрей, а также с более ранним слиянием косых скачков в один скачок. В итоге уменьшение коэффициента сохранения полного давления составляет 1–2% (рис. 10).

Для практических задач важно знать уровни пульсаций скорости и статического давления на выходе из ВЗ при разном дросселировании. Влияние турбулентности на эти параметры представлено на рис. 12. Видно, что в режимах с малым дросселированием уровень пульсаций скорости довольно высок – до 12% (рис. 12а). При увеличении дросселирования он снижается и в дроссельных режимах составляет 2–2.5% при невозмущенном потоке и при мелкомасштабной тур-

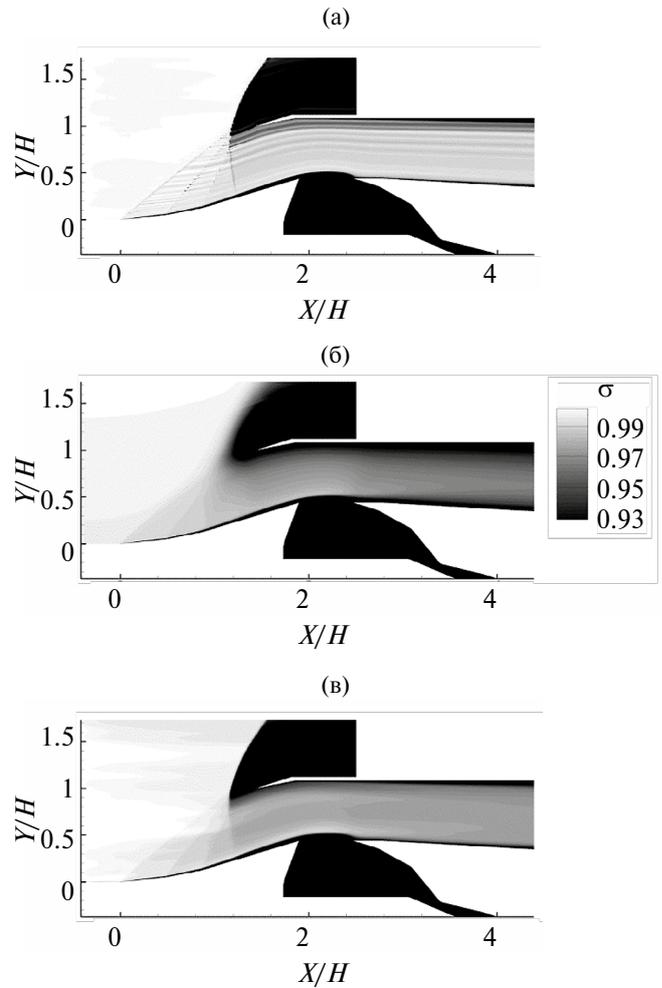


Рис. 11. Влияние турбулентности набегающего потока на поля осредненного по времени коэффициента сохранения полного давления в сечении $Z = 0$ в дроссельном режиме работы ВЗ: (а) – невозмущенный поток, (б) и (в) – крупномасштабная и мелкомасштабная турбулентности.

булентности. В случае крупномасштабной турбулентности уровень пульсаций в дроссельных режимах существенно выше – 6%.

Пульсации статического давления, показанные на рис. 12б, для невозмущенного потока и потока с мелкомасштабной турбулентностью качественно ведут себя так же, как пульсации продольной скорости. В дроссельных режимах их уровень не превышает 7%. Иная картина наблюдается при крупномасштабной турбулентности в набегающем потоке. При увеличении дросселирования уровень пульсаций давления растет. В рабочем режиме он достигает 30%, а в дроссельных режимах – 40% от статического давления набегающего потока. Это обусловлено тем, что в этом случае режим течения в ВЗ становится близким к помпажному.

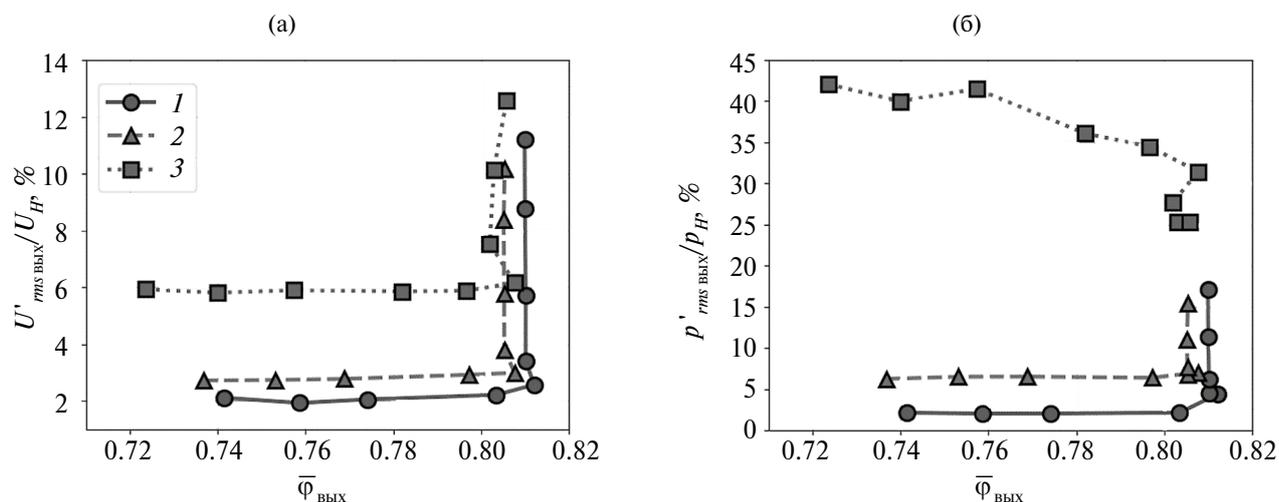


Рис. 12. Влияние параметров турбулентности набегающего потока на уровни пульсаций продольной скорости (а) и статического давления (б) в выходном сечении ВЗ при разном дросселировании: 1 – невозмущенный поток, 2 – мелкомасштабная турбулентность, 3 – крупномасштабная турбулентность.

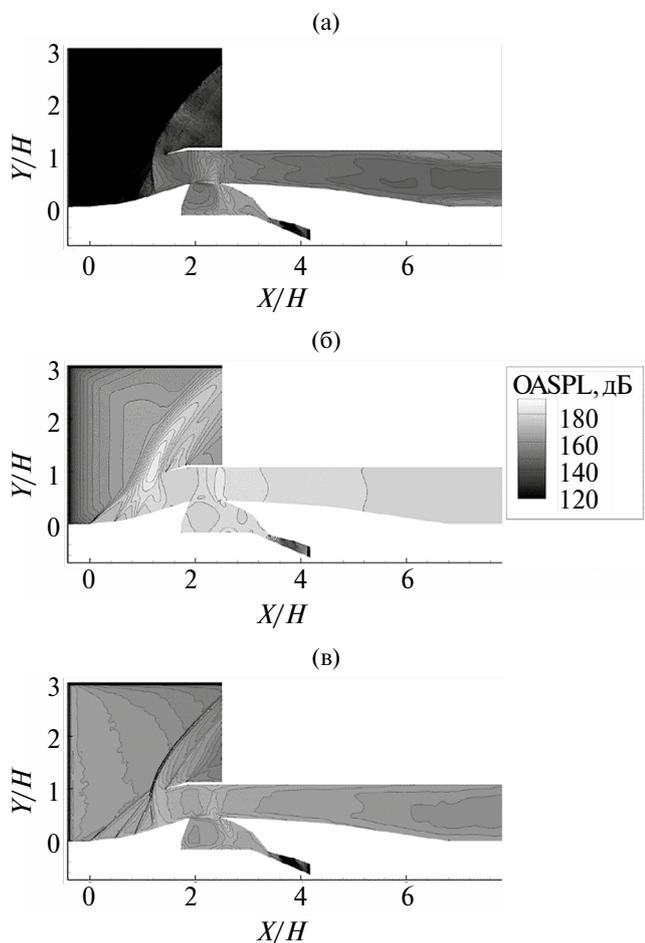


Рис. 13. Влияние масштаба турбулентности набегающего потока на интегральный уровень пульсаций статического давления в сечении $Z = 0$ ВЗ в дроссельном режиме работы ($q_{ном}(\lambda) = 0.52$): (а) – невозмущенный поток, (б) – крупномасштабная турбулентность, (в) – мелкомасштабная турбулентность.

Подтверждением этому служит рис. 13. На нем показаны поля интегрального уровня пульсаций давления ($OASPL = 20 \lg(p'_{rms}/p_0)$, где p'_{rms} – корень из среднеквадратического значения пульсаций статического давления, $p_0 = 2 \times 10^{-5}$ Па) в дроссельном режиме для всех уровней турбулентности набегающего потока. При невозмущенном потоке (рис. 13а) пульсации достигают максимального уровня в 165 дБ внутри канала ВЗ за щелью для слива пограничного слоя. В области выхода из ВЗ уровень пульсаций падает и составляет около 160 дБ у стенок и 145 дБ в ядре потока. В случае крупномасштабной турбулентности на входной границе расчетной области статическое давление остается постоянным, а задаются только пульсации скорости. Поэтому пульсации давления возрастают при удалении от входной границы расчетной области и перед системой скачков уплотнения достигают уровня в 165 дБ (рис. 13б), что соответствует максимальному уровню при невозмущенном потоке. Наибольший их уровень наблюдается при слиянии косых скачков в один большой интенсивности, а также в диффузоре ВЗ за щелью для слива пограничного слоя. Здесь их уровень составляет около 185 дБ, что соответствует помпажному уровню пульсаций [18]. В других частях канала ВЗ, а именно перед щелью для слива погранслоя и в области сечения выхода из ВЗ, уровень пульсаций давления также выше, чем в набегающем потоке, и составляет около 177 дБ. При мелкомасштабной турбулентности уровень пульсаций давления в набегающем потоке перед системой косых скачков примерно на 5 дБ ниже, чем в предыдущем случае. Вследствие того, что скачки уплотнения почти стационарны при прохождении через них турбулентных вихрей,

повышение пульсаций также невелико (рис. 13в). За щелью для слива пограничного слоя уровень пульсаций давления в ядре потока начинает убывать по длине канала. В итоге уровень пульсаций давления на выходе из диффузора ВЗ составляет около 160 дБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью комбинированного RANS/ILES(i)-метода высокого разрешения исследовано влияние турбулентности набегающего потока на работу модельного сверхзвукового ВЗ при числе Маха набегающего потока $M = 1.8$. Исследование проведено при различных степенях дросселирования и при трех уровнях турбулентности набегающего потока: невозмущенном потоке, потоке с крупномасштабной турбулентностью ($L_t/H = 3$) и потоке с мелкомасштабной турбулентностью ($L_t/H = 0.1$). Изучено влияние турбулентности в набегающем потоке на течение в канале в ВЗ, интегральные характеристики в его выходном сечении, а также на уровень пульсаций давления и скорости в ВЗ при различных степенях дросселирования.

Получено, что турбулентность в набегающем потоке во всех исследованных режимах работы ВЗ приводит к уменьшению расхода в сравнении с невозмущенным потоком. При этом крупномасштабная турбулентность ведет к большему уменьшению расхода, чем мелкомасштабная той же интенсивности. При крупномасштабной турбулентности коэффициент расхода при фиксированном $q_{\text{ном}}(\lambda)$ в режимах с низким дросселированием уменьшается относительно значений при невозмущенном потоке на 0.3–1.7% и на 2.1–2.5% в дроссельных режимах, а при мелкомасштабной – соответственно на 0.4–0.7% и на 0.5–0.9%. Уменьшение расхода вызвано изменением углов наклонов косых скачков уплотнения перед входом в ВЗ, в результате чего среднее по времени положение линии тока, приходящей на кромку обечайки, оказывается ниже, чем при невозмущенном потоке.

Установлено, что увеличение потерь полного давления в выходном сечении ВЗ при крупномасштабной турбулентности в набегающем потоке происходит главным образом в результате колебаний мгновенного положения точки слияния косых скачков уплотнения в общий скачок уплотнения большой интенсивности и попадания потока с большими потерями в канал ВЗ. В случае мелкомасштабной турбулентности увеличение потерь полного давления в выходном сечении ВЗ обусловлено ростом потерь давления в скачках уплотнения. Коэффициент сохранения полного давления в выходном сечении при мелкомасштабной турбулентности уменьшается по

сравнению с его значениями при невозмущенном набегающем потоке на 1–2% во всех режимах работы, а при крупномасштабной турбулентности – на 3–4% в дроссельных режимах работы и на 2–3% в режимах с малым дросселированием.

Значительное влияние турбулентность в набегающем потоке оказывает на пульсационные параметры течения. При крупномасштабной турбулентности в дроссельных режимах работы суммарный уровень пульсаций давления в выходном сечении ВЗ составляет около 35–42% от величины статического давления в набегающем потоке, при мелкомасштабной – около 6–8%, в то время как при невозмущенном потоке – порядка 2%. Уменьшение степени дросселирования как при невозмущенном потоке, так и при мелкомасштабной турбулентности приводит к росту уровня пульсаций давления на выходе из диффузора ВЗ до 15–17%. При крупномасштабной турбулентности пульсации давления ведут себя иначе: с уменьшением степени дросселирования их уровень в выходном сечении ВЗ уменьшается до 25–30%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любимов Д.А., Честных А.О. Исследование RANS/ILES-методом течения в высокоскоростном воздухозаборнике смешанного сжатия на различных режимах работы // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 729.
2. Любимов Д.А., Потехина И.В. Исследование нестационарных режимов работы сверхзвукового воздухозаборника RANS/ILES-методом // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 784.
3. Johnson J.S. The Effects of Freestream Turbulence on Serpentine Diffuser Distortion Patterns. Thesis Master of Science. Provo: Brigham Young University, 2012. 126 p.
4. Rademakers R.P.M., Pohl A., Brehm S., Niehuis R. Influence of Varying Free-stream Turbulence on s-duct Aerodynamics // Proc. 12th Europ. Conf. Turbomachinery Fluid Dynamics & Thermodynamics ETC12. Stockholm, 2017.
5. Hoffman J.A. Effects of Free-Stream Turbulence on Diffuser Performance // J. Fluids Eng. 1981. V. 103. P. 385.
6. Аюпов Р.Ш., Бендерский Л.А., Любимов Д.А. Исследование RANS/ILES-методом влияния неоднородности температуры набегающего потока на пульсации давления в канале воздухозаборника // Мат. моделирование. 2019. Т. 31. № 10. С. 35.
7. Любимов Д.А. Анализ RANS/ILES-методом влияния переменной теплоемкости на характеристики пульсаций давления в высокоскоростном воздухозаборнике // Мат. моделирование. 2019. Т. 31. № 10. С. 72.
8. Жигалкин А.С., Любимов Д.А. Анализ RANS/ILES-методом влияния турбулентности набегающего потока на течение в сверхзвуковом воздухо-

- заборнике. Оценка диссипативных свойств разностной схемы на примере моделирования распада однородной изотропной турбулентности в рамках ILES // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 63.
9. *Trapier S., Duveau P., Sébastien Deck S.* Experimental Study of Supersonic Inlet Buzz // AIAA J. 2006. V. 44. № 10. P. 2354.
 10. *Jarrin N.* Synthetic Inflow Boundary Conditions for the Numerical Simulation of Turbulence. Th. Ph. D. Manchester: University of Manchester, 2008. 258 p.
 11. *Абрамович Г.Н.* Прикладная газовая динамика. В 2 ч. Ч. 1: Учеб. руководство: для вузов. 5-е изд., перераб. и доп. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1991. 600 с.
 12. Теория авиационных двигателей. Ч. 1. Учеб. для вузов ВВС / Под ред. Нечаева Ю.Н. М.: Изд-во ВВИА им. проф. Н.Е. Жуковского, 2005. 366 с.
 13. *Rhynne R.H., Steiner R.* Power Spectral Measurement of Atmospheric Turbulence in Severe Storms and Cumulus Clouds: NASA Technical Note. Washington, DC: NASA, 1964.
 14. *Guissart A., Romblad J., Nemitz T., Tropea C.* Small-Scale Atmospheric Turbulence and Its Impact on Laminar-to-turbulent Transition // AIAA J. 2021. V. 59. № 9. P. 1.
 15. *Tangermann E., Klein M.* Numerical Simulation of Laminar Separation on a NACA0018 Airfoil in Freestream Turbulence // AIAA Scitech Forum. Orlando, 2020.
 16. *Sheih C.M., Tennekes H., Lumley J.L.* Airborne Hot-wire Measurements of the Small-scale Structure of Atmospheric Turbulence // Phys. Fluids. 1971. V. 14. № 2. P. 201.
 17. *Pope S.* Turbulent Flows. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 771 p.
 18. *Любимов Д.А.* Анализ RANS/ILES-методом влияния дросселирования и системы слива на спектральные характеристики пульсаций давления в спаренном сверхзвуковом воздухозаборнике. В кн.: Вычислительный эксперимент в аэроакустике и аэродинамике. Сб. тез. 9-й рос. конф. М.: ИПМ им. Келдыша РАН, 2022. С. 211.

УДК 532.529

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОСАЖДЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ КАПЕЛЬ НА МОДЕЛЬ СПЛУСФЕРИЧЕСКИМ ТОРЦЕМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. А. Ю. Вараксин^{1, 2, *}, Н. В. Васильев^{1, 2}, С. Н. Вавилов¹, Н. С. Зуб²

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

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

* E-mail: varaksin_a@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 04.03.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

В работе предпринята попытка экспериментального изучения некоторых эффектов, наблюдаемых при гравитационном осаждении одной или двух капель на модель с полусферическим торцом при различных температурах. Путем покadroвого анализа видеозаписей проанализированы особенности взаимодействия капель с поверхностью модели. Эксперименты показали, что в случае комнатных температур капли ($T_d = 25–27^\circ\text{C}$) и поверхности модели ($T_w = 25–27^\circ\text{C}$) процессы растекания и собирания второй капли проходят не на поверхности модели, а на поверхности первой капли, и сопровождаются повторным растеканием первой капли и ее повторным собиранием. В случае пониженных температур капли ($T_d = 7–9^\circ\text{C}$) и поверхности ($T_w = -3...+0.5^\circ\text{C}$) процесс собирания первой капли отсутствовал, а процесс растекания второй капли отличался от растекания первой капли. Полученные результаты призваны улучшить понимание механизма взаимодействия между каплями и поверхностью в процессе ударного замораживания и совершенствовать технологии защиты от обледенения.

DOI: 10.31857/S0040364424040105

ВВЕДЕНИЕ

Явления соударения переохлажденной капли воды с холодной поверхностью широко распространены в природных и технических процессах. Примером может служить процесс обледенения самолета [1, 2], вызываемый ударами и замерзанием переохлажденных капель воды на крыле, фюзеляже и воздухозаборнике, значительно снижающий подъемную силу и увеличивающий лобовое сопротивление. Аналогичным образом обледенение ветряных турбин или воздушных линий электропередачи в энергетическом секторе может привести к различным проблемам [3].

Для математического моделирования газочапельных потоков необходим учет многочисленных физических процессов, информация о каждом из которых влияет на достоверность модели [4–6]. Помимо собственно изучения тепло- и массообмена поверхности с газочапельным потоком большое значение приобретает изучение отдельных единичных процессов и актов. Среди таких процессов можно выделить: акт столкновения отдельной капли и стенки, столкновение

падающих и отраженных капель, конфигурацию (морфологию) растекающейся капли и многое другое.

Численные и экспериментальные результаты [7] показывают, что капля в процессе удара с охлажденной поверхностью растекается и собирается медленнее, чем при взаимодействии с поверхностью, имеющей температуру окружающей среды. Это приводит к эффекту снижения максимального диаметра растекания капли. Кроме того, в процессе ударного замораживания переохлажденной капли на холодной гидрофобной поверхности идентифицированы три различных сценария: полный отскок, частичный отскок и полная адгезия. Предложена унифицированная карта возможных сценариев отскока и адгезии в зависимости от числа Вебера, степени переохлаждения и угла смачивания для ударно замерзающего поведения капли.

Проведенные исследования посвящены, как правило, процессу соударения капли с плоской холодной стенкой. К настоящему времени имеется несколько исследований удара капель с на-

клонной холодной стенкой. В [8] изучено воздействие капли на супергидрофобную холодную стенку при разных углах удара и выявлен доминирующий фактор противообледенительной защиты. В [9] найдено, что время контакта и высота отскока каплей, ударяющихся о холодную стенку, уменьшаются с увеличением угла удара. Показано, что за счет тангенциальной составляющей силы тяжести ширина капли перед отскоком увеличивается, а ее растяжение, наоборот, уменьшается. В [10] изучен отскок высокотемпературных капель оксида алюминия при ударе о холодную наклонную стенку твердотопливного ракетного двигателя. Обнаружено, что по мере увеличения угла от 10° до 45° наблюдаются три типа морфологии отскакивающих капель: режим «острых углов», режим одиночного «хвоста» и режим «сердце». С уменьшением размера капли два первых режима исчезают. Найдено, что с увеличением угла падения безразмерное время контакта капли, получаемое нормированием на отношение диаметра капли к ее скорости, уменьшается. Также установлена зависимость между безразмерным временем контакта и нормальным числом Вебера капли.

Анализ работ показывает, что к настоящему времени отсутствуют исследования, в которых изучены особенности последовательного осаждения одиночных капель на поверхность.

Целью настоящей работы является анализ некоторых особенностей гравитационного осаждения одной или двух водяных капель на модель с полусферическим торцом при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследования проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве рабочего участка (модели) использовался цилиндр 1 диаметром 20 мм и длиной 35 мм с передней кромкой в форме полусферы из дюрала Д16Т.

Температура капель воды варьировалась в диапазоне $7\text{--}27^\circ\text{C}$, температура поверхности модели – от -3 до 27°C . Температура в комнате составляла $25\text{--}27^\circ\text{C}$. Требуемая температура модели достигалась с помощью охлаждения в теплообменном аппарате 2 по типу радиатора для силового диода с использованием в качестве теплоносителя этиленгликоля. Теплоноситель сбрасывал отводилом от модели тепло во втором контуре, представляющем собой специально изготовленную холодильную установку.

Капли дистиллированной воды диаметром $d_d = 3.0\text{--}3.1$ мм создавались с помощью специального генератора капель 3, расположенного на расстоянии 100 мм от критической точки мо-

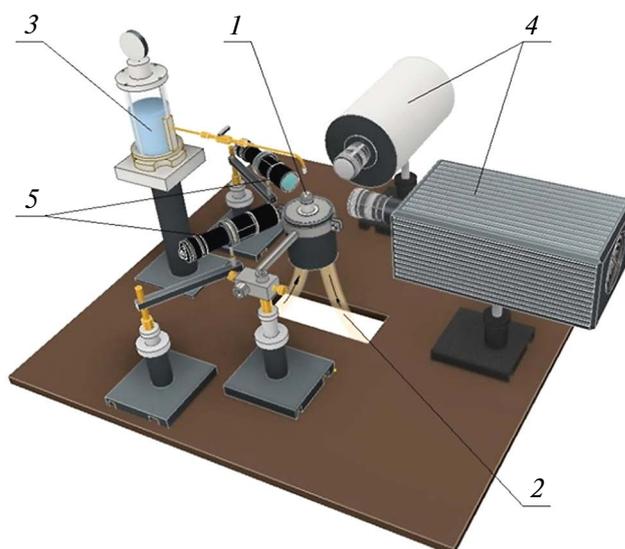


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – модель, 2 – контур охлаждения рабочего участка, 3 – генератор капель, 4 – скоростные видеокамеры, 5 – фонари подсветки.

дели. Варьирование температуры капли и расстояния между генератором капель и критической точкой модели позволяет изменять числа Вебера и Рейнольдса в следующих диапазонах: $We = 35\text{--}140$ и $Re = 2000\text{--}5000$.

Время между генерацией первой и второй каплей выбиралось таким образом, чтобы оно заведомо превышало время «полного цикла» (момент удара, растекание, собирание, колебания и др.) взаимодействия первой капли с поверхностью (это время в рассматриваемых случаях лежит в диапазоне $10\text{--}100$ мс). Для описываемых экспериментов указанное время составляло $200\text{--}1000$ мс. Необходимо отметить, если это время будет меньше (или сравнимо) времени взаимодействия первой капли (такие случаи нередки на практике), то процесс осаждения второй капли изменится и это требует дополнительного изучения.

Измерения температуры модели и воды в генераторе капель производились с помощью хромель-копелевой термопары.

В двух взаимно перпендикулярных направлениях проводилась синхронизированная скоростная видеосъемка взаимодействия капель с поверхностью рабочего участка на видеокамеры ВидеоСпринт/С/G4 и ВидеоСпринт/G2 4 с частотой 2 кГц и временем экспозиции 500 мкс, что позволяло получать наиболее полную информацию о процессе. Синхронизация камер осуществлялась с помощью импульса, создаваемого генератором марки Г6-53. Подсветка

для улучшения качества видеосъемок производилась двумя мощными светодиодными фонарями Fenix TK20R 5 с максимальной яркостью 1000 люмен.

ВОЗМОЖНОСТИ СКОРОСТНОЙ ВИДЕОСЪЕМКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Визуализация особенностей взаимодействия капель с поверхностью тела осуществлялась путем видеосъемки. Покадровый анализ видеозаписей позволяет получать обширную информацию о кинематических, геометрических и временных параметрах, определяющих процесс взаимодействия капель с поверхностью модели и между собой. К таковым относятся: 1) скорость движения падающих капель, 2) диаметр падающих капель, 3) скорость растекания капли, 4) максимальный диаметр при растекании, 5) скорость собирания капли, 6) максимальная высота капли после собирания, 7) деформация (изменение морфологии) капли при ее взаимодействии с поверхностью тела и с последующими каплями, 8) время растекания капли, 9) время собирания капли, 10) время осцилляций поверхности капель после завершения процесса взаимодействия и др.

Были выполнены эксперименты на предмет установления особенностей гравитационного осаждения капель на поверхность модели и взаимодействия первой и второй капель при различных температурах. Осаждение капель осуществлялось в непосредственной близости от критической точки модели, что препятствовало их стеканию с поверхности модели вследствие действия силы тяжести. В силу кратковременности изучаемых процессов предполагалось, что испарение капли в процессе ее движения и взаимодействия с поверхностью модели пренебрежимо мало. Анализируемые ниже данные получены при близких значениях чисел Вебера We и Рейнольдса Re .

Взаимодействие капель с поверхностью модели и между собой (случай комнатной температуры). На рис. 2 приведены 10 выборочных кадров видеозаписи, иллюстрирующие процесс последовательного соударения двух капель с моделью.

Рис. 2а соответствует моменту касания первой капли ($d_{d1} = 3.0$ мм) поверхности модели ($\tau_1 = 0$). Далее начинается процесс растекания капли, при котором часть ее кинетической энергии переходит в потенциальную энергию поверхностного натяжения. Процесс интенсивного растекания капли показан на рис. 2б. Уже через $\tau_1 = 1$ мс диаметр растекания капли составляет $d_{d1} = 6.4$ мм. Далее процесс растекания капли замедляется и формируется характерный ободок по ее периметру (рис. 2в), внутренний фронт ко-

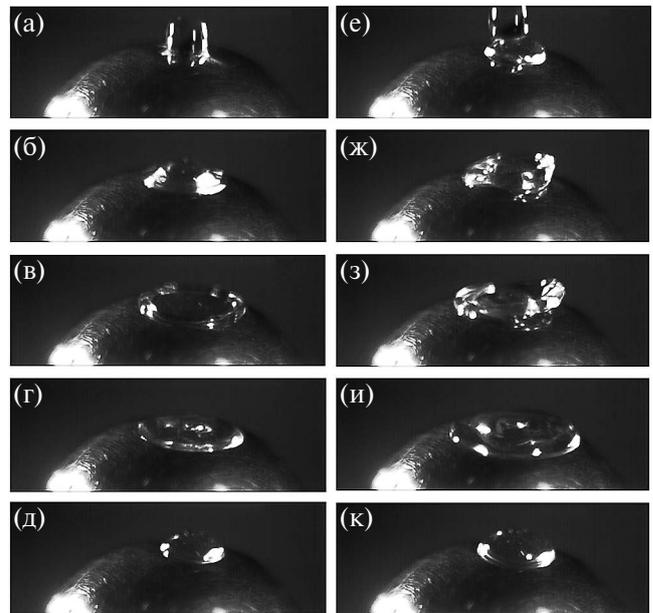


Рис. 2. Иллюстрация процесса последовательного соударения двух капель с поверхностью модели с полусферическим торцом ($d_d = 3.0$ мм, $V_d = 1.3$ м/с, $We = 70$, $Re = 4300$, $T_d = 25^\circ\text{C}$, $T_w = 27^\circ\text{C}$): (а) – $\tau_1 = 0$, (б) – 1 мс, (в) – 3.5, (г) – 7, (д) – 31.5, (е) – $\tau_2 = 0$, (ж) – 2, (з) – 3, (и) – 9.5, (к) – 67.5.

торого впоследствии начинает распространяться к центру капли. Процесс растекания капли завершается через $\tau_1 = 7$ мс после касания поверхности. Максимальный диаметр растекания капли составляет $d_{d1\text{max}} = 7.8$ мм. Затем начинается процесс собирания капли, сопровождающийся характерным волновым процессом на ее поверхности и последующим уменьшением диаметра растекания (рис. 2г). На рис. 2д приведен момент окончания процесса собирания капли ($d_{df} = 4.8$ мм), при котором заканчивается колебательный процесс на ее поверхности.

На рис. 2е показан момент касания второй капли ($d_{d2} = 3.0$ мм) поверхности первой капли ($\tau_2 = 0$). Время между касанием поверхности модели первой капли и прилетом второй капли составляло 552 мс. Процесс растекания и последующего собирания второй капли носит качественно отличный характер.

Так, процесс интенсивного растекания второй капли происходит не на поверхности модели, а на первой осевшей капле (рис. 2ж). Передача импульса от второй капли к первой приводит к повторному растеканию первой капли на поверхности модели. Процесс растекания второй капли на поверхности первой происходит с нарушением осевой симметрии. По-видимому, это связано с тем, что соударение капель не является строго центральным (рис. 2е). В процессе рас-

теkania второй капли также формируется характерный ободок по ее периметру (рис. 2з), стекающий по поверхности первой капли и распространяющийся за ее границу. Следствием этого является большое значение максимального диаметра растекания двух капель $d_{d2\max} = 9.4$ мм (рис. 2и). Затем начинается процесс сбирания двух капель, также сопровождающийся характерным волновым процессом и последующим уменьшением диаметра растекания. На рис. 2к приведен момент окончания процесса сбирания двух капель ($d_{d2f} = 6.2$ мм). Отметим, что в отличие от случая сбирания одной капли колебательный процесс продолжается значительно дольше (сотни миллисекунд) после процесса сбирания двух капель.

Взаимодействие капель с поверхностью модели и между собой (случай пониженных температур). На рис. 3 приведены 10 выборочных кадров видеозаписи, иллюстрирующие процесс последовательного соударения двух капель с моделью.

На рис. 3а показан момент касания первой капли ($d_{d1} = 3.0$ мм) поверхности модели ($\tau_1 = 0$). Далее начинается растекание капли, интенсивная фаза которого приведена на рис. 3б. Уже через $\tau_1 = 1$ мс диаметр растекания капли составляет $d_{d1} = 5.8$ мм, что достаточно близко к первому рассмотренному случаю. Далее растекание капли замедляется и формируется, как и в случае теплой капли, характерный ободок по ее пе-

риметру (рис. 3в), внутренний фронт которого впоследствии начинает распространяться к центру капли. Процесс растекания капли завершается через $\tau_1 = 6.5$ мс после касания поверхности. Максимальный диаметр капли составляет $d_{d1\max} = 9.4$ мм.

Отметим, что полученные данные по характерным временам растекания первой капли и максимальному диаметру ее растекания хорошо согласуются с данными работы [7] для близких экспериментальных условий (капля воды, ее диаметр, скорость соударения с поверхностью).

Дальнейшее поведение капли происходило по совершенно иному (по сравнению с первым случаем) сценарию. В экспериментах наблюдался волновой процесс распространения внутреннего фронта ободка к центру растекшейся капли (рис. 3г), но при этом процесс сбирания капли абсолютно отсутствовал (рис. 3д). По-видимому, дальнейшее расхолаживание капли при растекании по охлажденной поверхности приводит к ослаблению приповерхностных межмолекулярных связей и делает невозможным процесс ее сбирания. Вероятно, что в процессе растекания охлажденной капли происходит ее отвердевание, вследствие чего капля «вмораживается» в поверхность. Указанные предположения требуют дополнительного изучения и проведения необходимых оценок.

На рис. 3е показан момент касания второй капли ($d_{d2} = 3.0$ мм) поверхности первой капли ($\tau_2 = 0$). Время между касанием поверхности модели первой капли и прилетом второй капли составляло 281 мс.

Растекание второй капли происходит несколько отличным образом. Это связано, по-видимому, с тем, что оно происходит не на поверхности модели, а на поверхности первой капли. Интенсивная фаза растекания второй капли показана на рис. 3ж. Уже через $\tau_2 = 1$ мс диаметр растекания второй капли составляет $d_{d2} = 6.5$ мм, что достаточно близко к значению для первой капли. Далее процесс растекания второй капли замедляется и формируется, как и в случае первой капли, характерный ободок по ее периметру (рис. 3з), внешний фронт которого начинает впоследствии стекать с первой капли (рис. 3и). Стеkanie ободка второй капли сопровождается его деформированием и приводит к формированию отличной от окружности формы периметра растекшейся капли. Растекание второй капли завершается через $\tau_2 = 4.5$ мс, а ее максимальный диаметр составляет $d_{d2\max} = 11.7$ мм.

Отметим, что процесс сбирания второй капли также отсутствовал. На рис. 3к приведен момент окончательного завершения волнового процесса на поверхности.

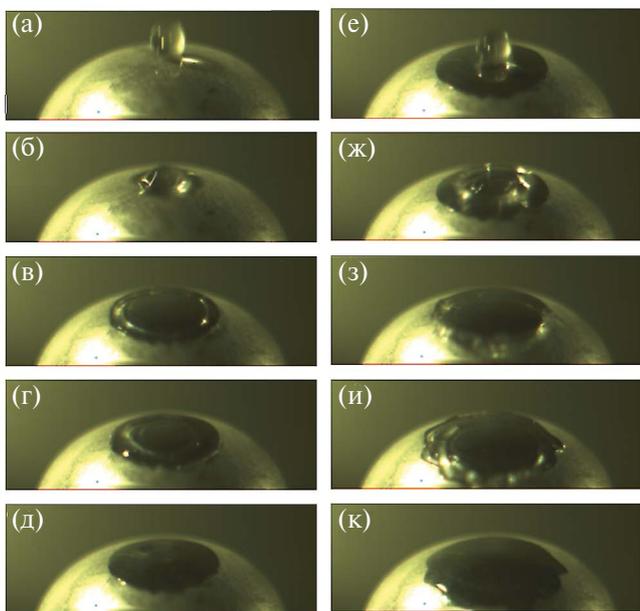


Рис. 3. Иллюстрация процесса последовательного соударения двух капель с поверхностью модели с полусферическим торцем ($d_d = 3.0$ мм, $V_d = 1.3$ м/с, $We = 68$, $Re = 2600$, $T_d = 7^\circ\text{C}$, $T_w = -0.7^\circ\text{C}$): (а) – $\tau_1 = 0$, (б) – 1 мс, (в) – 4, (г) – 6.5, (д) – 10.5, (е) – $\tau_2 = 0$, (ж) – 1, (з) – 3, (и) – 4.5, (к) – 32.5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность детального анализа кинематических, геометрических и временных характеристик процесса последовательного осаждения одной и двух капель на модель с использованием скоростной видеосъемки.

В случае комнатных температур капли и поверхности модели процессы растекания и собирания второй капли происходят отличным образом от соответствующих процессов для первой капли. Эти различия предопределяются тем, что растекание и собирание второй капли проходят не на поверхности модели, а на поверхности первой капли и сопровождаются повторным растеканием первой капли и ее повторным собиранием.

В случае пониженных температур капли и поверхности процесс собирания первой капли отсутствовал. Что касается второй капли, то ее растекание также отличалось от растекания первой капли. Как и в случае комнатной температуры, это различие обуславливается тем обстоятельством, что растекание второй капли происходит не на поверхности модели, а на поверхности первой капли.

Обнаруженные в экспериментах различия в процессах осаждения первой и последующих капель должны учитываться в имеющихся и перспективных математических моделях многочисленных процессов (в том числе и обледенения), сопровождающих обтекание тел газокапельными потоками.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00734.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cao Y., Wu Z., Su Y., Xu Z.* Aircraft Flight Characteristics in Icing Conditions // Prog. Aerosp. Sci. 2015. V. 74. P. 62.
2. *Zhang X., Wu X.M., Min J.C.* Aircraft Icing Model Considering Both Rime Ice Property Variability and Runback Water Effect // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 104. P. 510.
3. *Dalili N., Edrisy A., Carriveau R.* A Review of Surface Engineering Issues Critical to Wind Turbine Performance // Renew. Sustain. Energy Rev. 2009. V. 13. P. 428.
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. *Вараксин А.Ю.* Двухфазный пограничный слой с твердыми частицами // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 789.
6. *Вараксин А.Ю.* Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков с твердыми частицами, каплями и пузырями (обзор) // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 926.
7. *Chang S., Qi H., Zhou S., Yang Y.* Experimental Study on Freezing Characteristics of Water Droplets on Cold Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2022. V. 194. 123108.
8. *Ding B., Wang H., Zhu X., Chen R., Liao Q.* Water Droplet Impact on Superhydrophobic Surfaces with Various Inclinations and Supercooling Degrees // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 138. P. 844.
9. *Wang X., Tang Z., Xu B.* Anti-freezing Characteristics of Water Droplet Impinging the Superhydrophobic Surface: an Experimental and Predictive Study // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 566. 150717.
10. *Zhu G., Li J., Li Z., Li K., Hu B., Yan O.* Experimental Study on the Rebound Characteristics of High Temperature Alumina Droplets Impacting on an Inclined Cold Water // Acta Astronautica. 2022. V. 198. P. 1.

УДК 535.341

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ СРЕДЫ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ САЖИ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. А. В. Еремин¹, В. Н. Золотаренко^{1,2}, М. Р. Коршунова¹, Е. Ю. Михеева^{1,*}

¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Россия

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

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

В работе измерены температурные зависимости оптической плотности, отражающей образование полиароматических углеводородов и конденсированных частиц сажи при ударно-волновом пиролизе смесей метана, этилена, ацетилен и бензола с аргоном, на длинах волн 313, 405 и 633 нм в диапазонах температур 1500–2600 К и давлений 3.5–6.4 бар. Произведена оценка вклада конденсированной фазы в поглощение на длинах волн 313 и 405 нм. Определены температурные зоны наиболее интенсивного формирования полиароматических углеводородов и сажи при пиролизе исследуемых смесей. Наибольший выход полиароматических углеводородов и сажи наблюдался при пиролизе бензола, наименьший – при пиролизе метана и этилена. Отмечено, что максимум выхода полиароматических углеводородов и сажи в случае пиролиза ацетилен существенно сдвинут по температуре относительно других углеводородов, что свидетельствует об отличии кинетического механизма сажеобразования в случае пиролиза ацетилен.

DOI: 10.31857/S0040364424040119

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических закономерностей образования полиароматических углеводородов (ПАУ) и сажи важно с точки зрения их отрицательного влияния на окружающую среду [1–3] и здоровье человека [4, 5]. С другой стороны, сажа как продукт используется в промышленности [6, 7], особый интерес представляют частицы, образующиеся из ацетилен [8, 9].

По современным представлениям ПАУ – основные предшественники сажи [10, 11]. Образование конденсированных сажевых частиц происходит вследствие физико-химического взаимодействия тяжелых молекул полициклических ароматических углеводородов. Альтернативным кинетическим путем, ведущим к образованию частиц сажи, является полимеризация молекул полиинов $C_{2n}H_2$ [12, 13]. Однако этот путь образования зародышей сажи редко включается в современные кинетические механизмы. Разрабатываются кинетические модели, включающие в

себя механизмы роста и «слипания» ПАУ в частицы сажи [14]. Качественные и количественные измерения ПАУ имеют важное значение для улучшения понимания кинетики образования сажи при пиролизе и горении углеводородов. В литературе идет дискуссия о том, ПАУ какого размера являются предшественниками конденсированных частиц [11, 15]. Наличие конкретных ПАУ в газовой фазе не гарантирует их участия в процессе нуклеации частиц сажи. ПАУ могут участвовать не только в нуклеации, но и в конденсации или поверхностном росте ультрамалых углеродных наночастиц. Экспериментальное наблюдение ПАУ на поверхности малых частиц методами микроскопии свидетельствует об их участии в нуклеации и конденсации [16]. Таким образом, измерение и идентификация ПАУ как в газовой фазе, предшествующей образованию конденсированных частиц, так и в газовой фазе в присутствии конденсированных частиц представляют важный фундаментальный и прикладной интерес.

Популярными методами регистрации ПАУ в пламенах являются лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ) [17–19] и масс-спектрометрия [20–22]. Регистрация ПАУ ЛИФ проводилась и в условиях пиролиза углеводородов в ударной трубе [23–25]. Однако измерения ЛИФ в условиях присутствия конденсированной фазы практически невозможны ввиду сильного теплового излучения наночастиц [24]. В работе [26] предложена методика регистрации промежуточных соединений в пламени по спектрам поглощения в УФ и видимой областях спектра. Согласно литературным данным, собранным в [26], максимальная длина волны поглощения различных ПАУ зависит от их размера. Обзор литературных данных [26, 27] свидетельствует об определенной тенденции, согласно которой максимальная длина волны излучения, при которой та или иная молекула ПАУ способна поглотить это излучение, растет с увеличением числа атомов углерода в ее составе (рис. 1). Так, коротковолновое излучение от 200 до 300 нм поглощают легкие молекулы ПАУ ($C_{10}H_8$, $C_{12}H_{10}$). Например, для пирена ($C_{16}H_{10}$) поглощение можно наблюдать уже до длины волны около 350–370 нм. С повышением количества бензольных колец, а значит, и атомов углерода в молекулах ПАУ способны поглощать все более длинноволновое излучение. Таким образом, можно отслеживать эволюцию ПАУ, измеряя поглощение на различных длинах волн. Пунктирными вертикальными линиями на рис. 1 отмечены длины волн λ , использованные для диагностики в данной работе.

Сечение поглощения на длинах волн в УФ и видимом диапазонах спектра у углеродных наночастиц существенно превышает значения для газовых крупных молекул и зависит как от размера наночастиц, так и от их структуры [26, 28, 29]. Однако вклад газовых компонентов может оказаться значительным даже в присутствии конденсированной фазы [30]. Особенно существен в УФ-области коэффициент поглощения у «молодых» зарождающихся частиц сажи [30–33] и у частиц, содержащих большую долю органического углерода [34–39]. Органический углерод (nano organic carbon, или ОС) в соответствии с терминологией, уточненной в [40], – это маленькие частицы размером 1–6 нм с малым значением $[C]/[H] = 1.4–2.5$, которые существенно поглощают в УФ и хуже в видимой и ИК-областях. С точки зрения спектральной зависимости коэффициента поглощения эти частицы противоположны более крупным и «взрослым», которые хорошо поглощают в видимой и ИК-областях и значительно хуже в УФ. Однако в литературе можно найти сведения о том, что ОС может

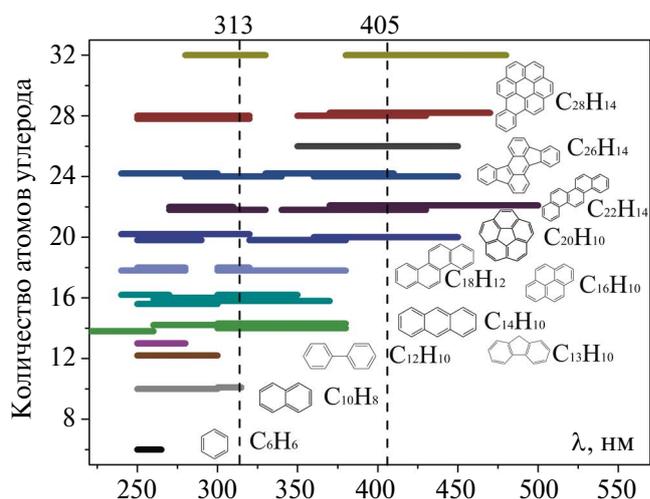


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения молекул ПАУ от числа атомов углерода в их составе [26, 27].

присутствовать и на поверхности «взрослых» частиц. Например, в работе [37] измерена спектральная зависимость аэрозольных частиц с разным содержанием ОС. Чем больше доля ОС, тем значительно возрастает коэффициент поглощения в УФ. В [35] показано, что коэффициент поглощения на длине волны 633 нм возрастает с уменьшением количества ОС в составе сажевых частиц.

Метод экстинкции, основанный на законе Ламберта–Бугера–Бэра, является общепринятым для диагностики объемной доли частиц сажи или оптической плотности среды [41]. Исторически для регистрации поглощения конденсированной фазой использовалась длина волны 633 нм, соответствующая излучению HeNe-лазера. В таком случае исключается возможный вклад в поглощение от газофазных компонентов – легких углеводородов и ПАУ (рис. 1). Ранее были получены колоколообразные температурные зависимости для оптической плотности, выхода сажи, объемной доли частиц от температуры при сжигании и пиролизе различных углеводородов [42–52].

Исследуя образование ПАУ и сажи при пиролизе разных углеводородов, можно выяснить, каким образом влияют различные межатомные связи в молекуле (ароматичность, двойная и тройная связи атомов углерода в линейных молекулах) на кинетику образования ПАУ и сажи и, если влияют, то как именно. В данной работе поставлена задача экспериментально исследовать оптическую плотность среды в процессе ударно-волнового пиролиза различных углеводородов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра с получением зависимости оптической плотности от температуры на нескольких длинах

волн, что позволит судить о преобладающих соединениях в тот или иной момент процесса сажеобразования. Эти измерения представляют важную информацию для валидации и улучшения существующих кинетических моделей образования ПАУ и сажи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Ударная труба. Эксперименты проводились за отраженными ударными волнами (ОУВ) в ударной трубе стандартной конструкции. Параметры за ОУВ рассчитывались по одномерной газодинамической теории без учета протекания химических реакций по измерениям скорости падающей ударной волны (ПУВ). Скорость ПУВ измерялась с помощью пьезоэлектрических датчиков давления РСВ113В26. Погрешность измерения скорости ПУВ приводила к погрешности определения температуры в ± 25 К. Был исследован пиролиз различных углеводородов — метана, этилена, ацетилена и бензола, разбавленных аргонем. Количество углеводорода в смеси варьировалось в диапазоне 0.25–5%. Составы исследованных смесей и диапазоны параметров за ОУВ представлены в таблице, где T_5 — температура за ОУВ, P_5 — давление за ОУВ, $P_{5\text{exp_av}}$ — среднее давление за ОУВ в серии экспериментов, $[C]$ — концентрация атомов углерода, $[C]_{\text{exp_av}}$ — средняя концентрация атомов углерода в серии. Смесей приготавливались манометрическим способом в смесевом баллоне 10 л и выдерживались не менее суток перед проведением экспериментов.

Выход сажи может быть существенно не одинаков среди рассмотренных углеводородов. По оценкам работы [45], выход в бензоле может быть около 80–90% даже при давлении меньше 2 бар. Выход в метане и этилене может быть меньше более чем на порядок. Поэтому, если проводить эксперименты с одинаковым количеством атомов углерода во всех смесях, получится либо очень маленькая величина поглощения в случае метана и этилена, либо насыщение сигнала экстинкции в случае бензола. Особенно усложняется ситуация при переходе к более коротким длинам волн. Кроме того, необхо-

димо учитывать особенности проведения эксперимента в ударной трубе: при увеличении доли молекулярных соединений в смеси условия в течение эксперимента начинают существенно отличаться от приближения нульмерного газодинамического реактора. Поэтому, в частности, в случае метана пришлось ограничиться 5% и увеличить давление, чтобы получить минимальные сигналы поглощения на 633 нм. В связи с этими обстоятельствами было принято решение выбрать разное количество атомов углерода в исходных смесях различных углеводородов. По данным таблицы видно, что концентрации атомов углерода в смесях метана и ацетилена близки, немного больше в случае этилена и существенно меньше в случае бензола.

Двухканальная экстинкция. На рис. 2 представлена схема экспериментальной диагностики. Был реализован двухканальный метод экстинкции, позволяющий определять временные профили оптической плотности на различных длинах волн в течение времени ударно-трубного эксперимента (~1–1.5 мс). Два канала использовались для обеспечения измерений на разных длинах волн в одном эксперименте. В качестве источника излучения в первом канале использовалась газоразрядная лампа с лазерной накачкой ISTEQ 150/XWS-65UV, во втором канале — HeNe или диодный лазер на длинах волн 633 и 405 нм соответственно, а в качестве детек-

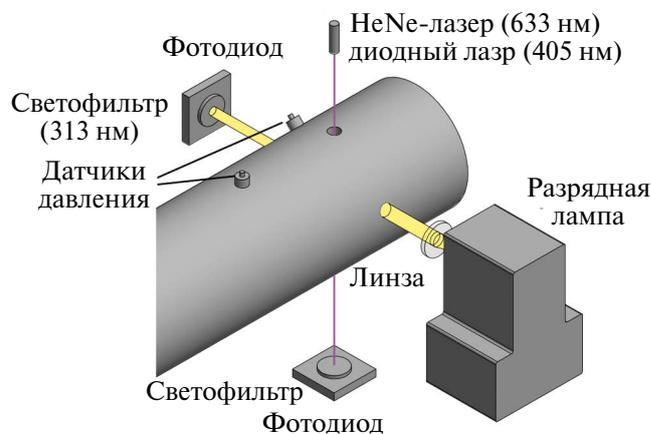


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для диагностики.

Составы исследуемых смесей и экспериментальные параметры

Состав	T_5 , К	P_5 , бар	$P_{5\text{exp_av}}$, бар	$[C]$, моль/м ³	$[C]_{\text{exp_av}}$, моль/м ³
5% CH ₄ + 95% Ar	1847–2484	5.79–7.69	6.4	1.29–2.81	1.87
5% C ₂ H ₄ + 95% Ar	1910–2540	3.12–4.0	3.5	1.4–5.04	2.12
3% C ₂ H ₂ + 97% Ar	1671–2418	3.62–4.65	4.1	0.95–2.87	1.53
0.25% C ₆ H ₆ + 99.75% Ar	1545–2160	3.96–4.56	4.3	0.29–0.78	0.43

торов – Si-фотодиоды с узкополосными светофильтрами Thorlabs DET10A/M. В качестве диагностических длин волн использовались 313, 405 и 633 нм.

На рис. 3 представлены характерные экспериментальные сигналы экстинкции. По измерению экстинкции определялась относительная оптическая плотность среды $D(t)$ по следующему соотношению:

$$D(t) = \frac{-\ln\left(\frac{I(t)}{I_0}\right)}{[C]l}, \quad (1)$$

где $I(t)$ интенсивность излучения, прошедшего через среду; I_0 интенсивность падающего излучения; l длина оптического пути, равная внутреннему диаметру ударной трубы. Нормировка на концентрацию атомов углерода производилась для того, чтобы проводить сравнения в смесях, содержащих различное начальное количество атомов углерода.

Кинетическое моделирование. Численное моделирование проводилось в программе OpenSMOKE++ [53] с использованием кинетической модели группы CRECK для роста ПАУ и конденсированных углеродных наночастиц при пиролизе и окислении широкого спектра углеводородных топлив [54–56]. Кинетическая схема включала реальные газофазные частицы ПАУ размером до 4–5 колец (до 18 атомов углерода) и псевдочастицы, описывающие ПАУ и углеродные наночастицы размером 20 и более атомов углерода, называемые BIN_i . BIN – означает «ящик», аналогия авторов, подчеркивающая «псевдо» свойства частицы, в которых количество атомов углерода удваивается с порядковым номером BIN_i : например, BIN_1 – 20 атомов углерода, BIN_4 – 160, $BIN_{25} \sim 10^8$ (соответствует размеру частиц ~ 0.2 мкм). В соответствии с описанием механизма первые четыре псевдочастицы BIN_1 – BIN_4 – это крупные газофазные ПАУ (до 160 атомов углерода в молекуле), BIN_5 – это твердая углеродная псевдочастица с характерным размером около 2 нм, BIN_5 – BIN_{12} – отдельные сферические частицы, BIN_{13} – BIN_{25} – агрегаты частиц BIN_{12} . Расчет проводился в нулевом реакторе постоянного объема. Для анализа температурных зависимостей расчетного выхода отдельных газовых компонентов, а также общего выхода ПАУ или сажи в данной работе применялось соотношение

$$Y^* = \sum_{i=1}^n \frac{W_i c_i}{W_0 c_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где W_i – мольная доля i -го компонента; c_i – количество атомов углерода в молекуле i -го компонента; W_0 – мольная доля углеводорода в ис-

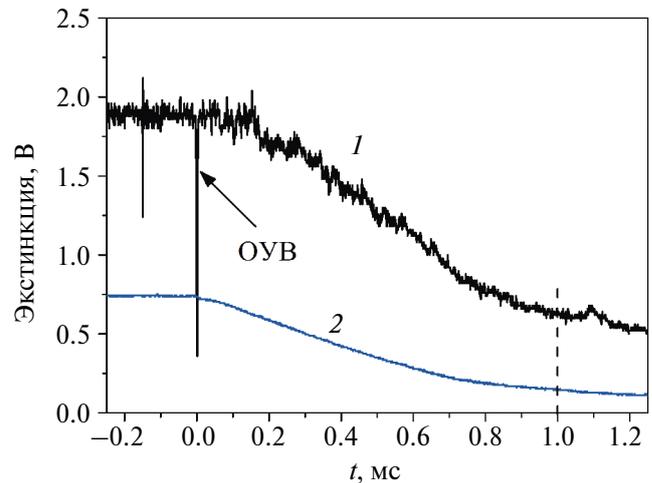


Рис. 3. Экспериментальные сигналы экстинкции, полученные на длинах волн 405 (1) и 313 (2) нм в смеси 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ag при $T_5 = 1757$ К.

ходной смеси; c_0 – количество атомов углерода в молекуле исходного углеводорода в смеси; n – число компонентов, учитываемое при расчете выхода тех или иных соединений. Для оценки общего выхода ПАУ или другими словами – доли от общего количества углерода, запасенной в молекулах ПАУ, проводилось суммирование количества компонентов с количеством атомов углерода в молекуле от 8 штук, имеющих циклическую структуру, а также псевдочастиц от BIN_1 до BIN_4 . Для оценки выхода конденсированной фазы или наночастиц углерода проводилось суммирование по компонентам от BIN_5 до BIN_{25} .

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4 представлены полученные температурные зависимости оптической плотности на разных длинах волн при пиролизе исследованных углеводородов: метана, этилена, ацетилен, бензола. Экспериментальные условия ограничены температурой $T_5 \approx 2600$ К, так как при более высоких температурах за фронтом ПУВ начинаются реакции пиролиза и изменение параметров газовой смеси, что приводит к отличию параметров за ОУВ от начальных, указанных в таблице. Во всех смесях наблюдаются хорошо известные колоколообразные зависимости [41]. Измерения на длине волны 633 нм согласуются с аналогичными измерениями для метана [50], этилена [46, 49, 50, 52], ацетилен [47, 49, 50], бензола [45, 48, 51]. На длинах волн 405 и 313 нм зависимость от температуры аналогичная наблюдаемой на 633 нм – колоколообразная. При пиролизе ацетилен оптическая плотность на 313 нм после достижения максимального значения при

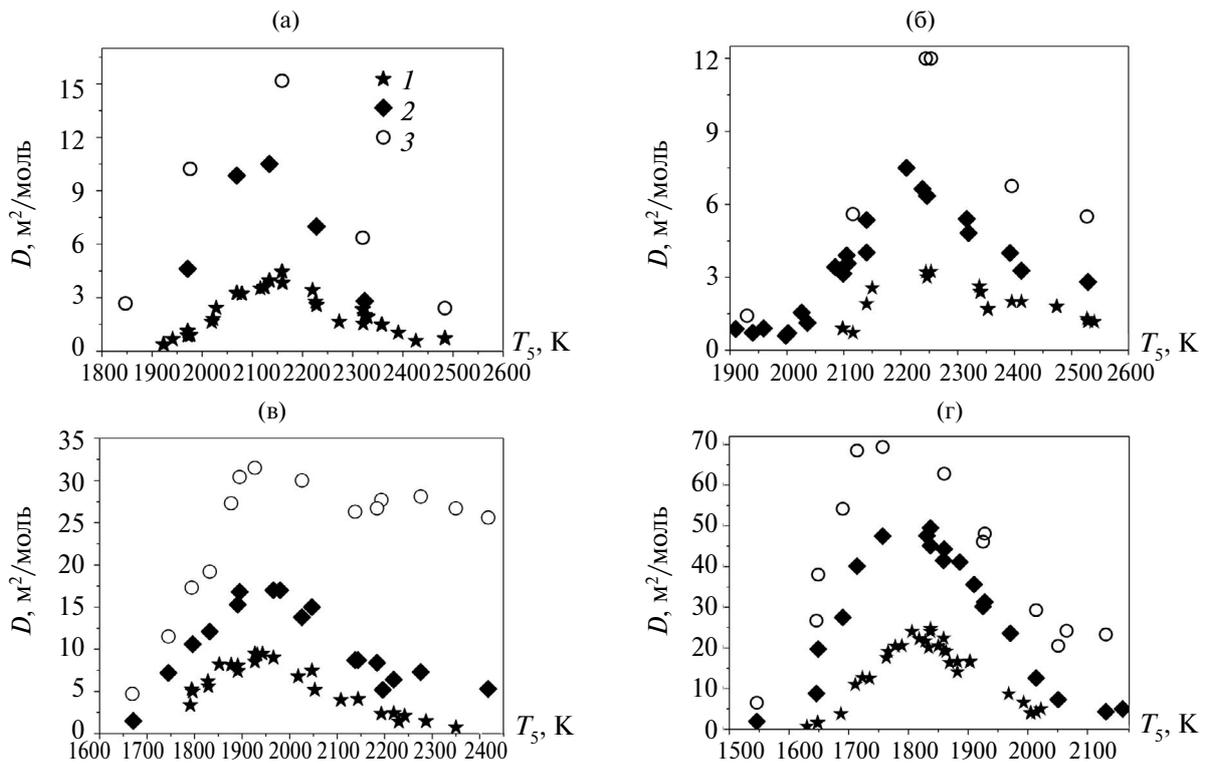


Рис. 4. Температурные зависимости оптической плотности при пиролизе смесей 5% CH_4 + 95% Ar (а), 5% C_2H_4 + 95% Ar (б), 3% C_2H_2 + 97% Ar (в), 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar (г) в момент времени 1 мс на разных длинах волн: 1 – 633 нм, 2 – 405, 3 – 313.

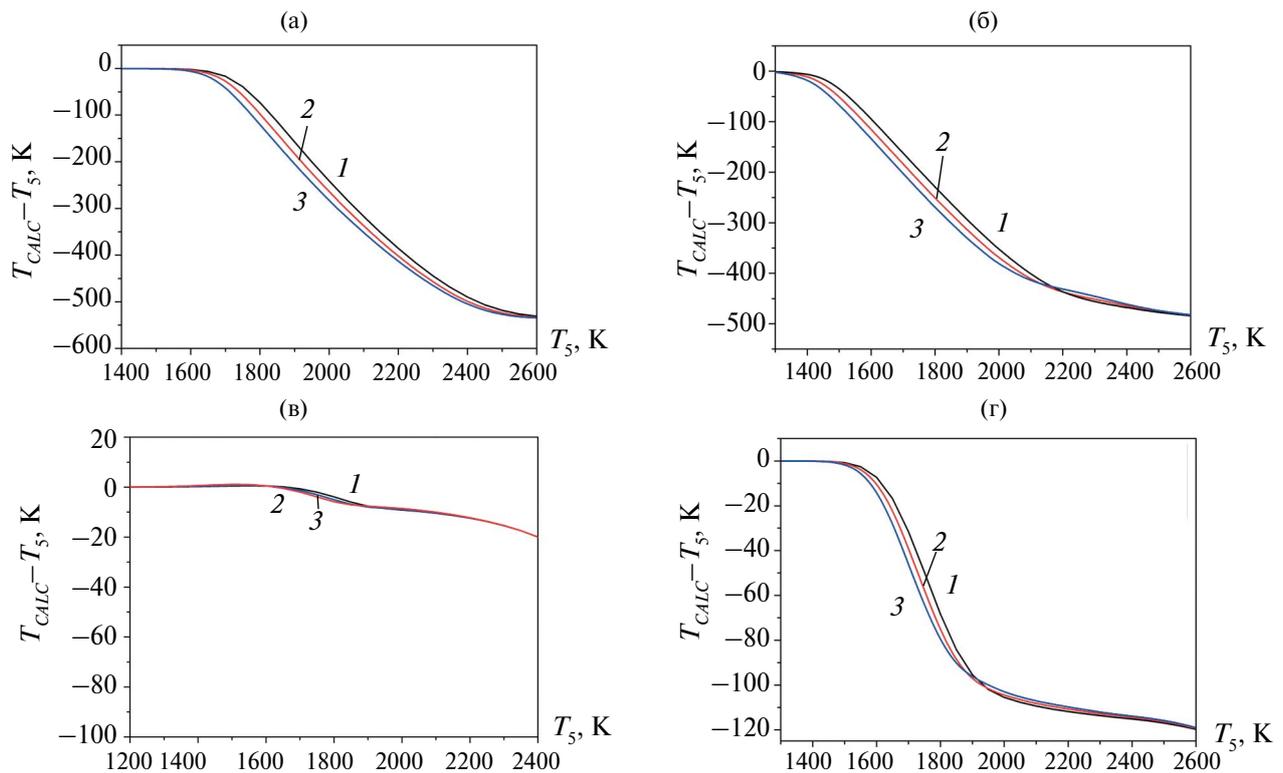


Рис. 5. Расчетное изменение температуры относительно начальной температуры за ОУВ при пиролизе смесей: (а) – 5% CH_4 + 95% Ar, давление – 6.3 бар; (б) – 5% C_2H_4 + 95% Ar, 3.5; (в) – 3% C_2H_2 + 97% Ar, 4.1; (г) – 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar, 4.3 бар; 1 – к моменту времени расчета 0.65 мс, 2 – 1, 3 – 1.5.

$T_5 \sim 1900$ К с дальнейшим увеличением температуры остается примерно на том же уровне (кружочки на рис. 4в). По сравнению со всеми рассмотренными в данной работе углеводородами при пиролизе бензола (рис. 4г) наблюдаются самые большие значения оптической плотности на всех длинах волн и небольшой сдвиг максимального значения по температуре с увеличением длины волны.

В работах [48, 51, 52, 57] показано, что при пиролизе углеводородов вследствие протекания химических реакций даже в случае сильного разбавления аргоном возможно значительное падение температуры – на сотни градусов относительно условий за ОУВ. Эти тепловые эффекты могут вызывать смещение максимумов колоколообразных зависимостей в ходе пиролиза углеводородов при изменении концентрации в начальной смеси или при переходе от одного углеводорода к другому. В работах [51, 52] показано, что экспериментально наблюдаемое падение температуры хорошо предсказывается расчетами по современным кинетическим механизмам. Поэтому в данной работе проведены кинетические расчеты для оценки изменений реальной температуры в течение времени эксперимента и измерений оптической плотности. На рис. 5 представлены результаты расчетов отклонения расчетной температуры T_{CALC} от начальной за ОУВ T_5 для трех времен: 0.65, 1 и 1.5 мс. Разные моменты времени рассматривались для оценки того, насколько отличается текущая температура реагирующей газовой смеси от начальной T_5 в течение времени эксперимента. Во всех смесях наблюдается уменьшение температуры относительно T_5 . Незначительное отклонение температуры от T_5 можно отметить для смеси 3% $C_2H_2 + 97\%$ Ar, что хорошо согласуется с измерениями в [47]. Наибольшее падение температуры наблюдается в смесях 5% $CH_4 + Ar$ и 5% $C_2H_4 + Ar$ – до 500 градусов при высоких температурах, что согласуется с измерениями для этилена в [52]. Расчеты для разных времен 0.65, 1 и 1.5 мс не показывают существенных различий по температуре. Это свидетельствует о том, что наиболее существенное теплопоглощение происходит достаточно быстро (до 0.65 мс) за счет начальных реакций распада исходного углеводорода.

На рис. 6 представлены расчетные зависимости выхода сажи от начальной температуры, определенные путем суммирования по компонентам от BIN_5 до BIN_{25} по соотношению (2). Результаты расчетов представлены на моменты времени 1, 1.5 и 5 мс. Выход сажи на момент расчета 1 мс (рис. 6а) максимален по расчету у метана и этилена, далее бензол и минимальный выход у смеси с ацетиленом. С увеличением вре-

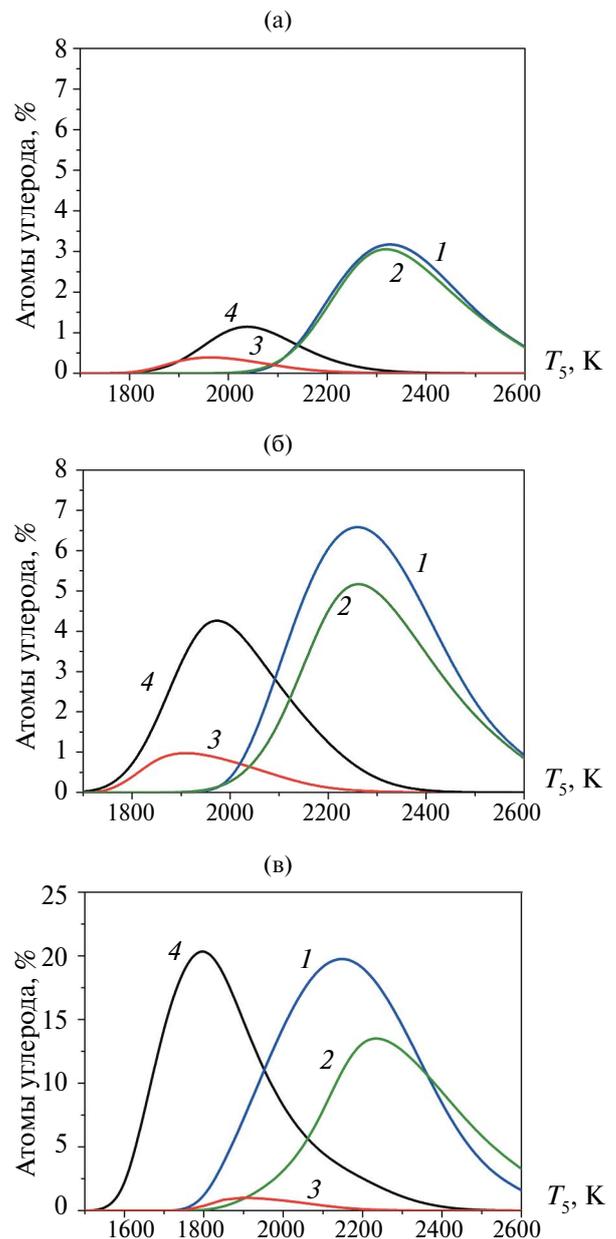


Рис. 6. Расчетные зависимости выхода сажи от начальной температуры на момент времени 1 (а), 1.5 (б) и 5 мс (в) для различных смесей: 1 – 5% $CH_4 + 95\%$ Ar, 2 – 5% $C_2H_4 + 95\%$ Ar, 3 – 3% $C_2H_2 + 97\%$ Ar, 4 – 0.25% $C_6H_6 + 99.75\%$ Ar.

мени расчета выход сажи при пиролизе бензола возрастает относительно других рассмотренных углеводородов (рис. 6б, 6в). Сразу можно отметить, что экспериментальные наблюдения прямо противоположны результатам расчета: максимальная оптическая плотность на 633 нм на момент измерений 1 мс наблюдалась при пиролизе бензола, а минимальная при пиролизе метана и этилена (см. рис.4).

Расчетный выход ПАУ также имеет колоколообразную зависимость от температуры (рис. 7). Выход ПАУ максимальный при пиролизе бензола, что находится в согласии с экспериментальными данными на длинах волн 313 и 405 нм. Существенной разницы между относительными выходами ПАУ при пиролизе разных углеводородов на разные моменты времени расчета (1 и 1.5 мс) не наблюдается. Наибольший выход ПАУ можно отметить для бензола, далее метан и этилен (в 5–6 раз меньше) и совсем небольшое значение в случае ацетилена. Таким образом, тенденции выхода ПАУ и выхода конденсированной фазы по расчету не одинаковые. В случае конденсированной фазы время расчета влияет на тенденцию выхода сажи (см. рис. 5): на 1-й мс для бензола в 3 раза меньше, чем для метана и этилена, а на 5-й мс одинаковые значения для бензола и метана и в 1.5 раза меньше для этилена.

Расчетный выход ПАУ в случае пиролиза ацетилена существенно мал как по сравнению с результатами расчетов для других углеводородов, так и относительно результатов экспериментов.

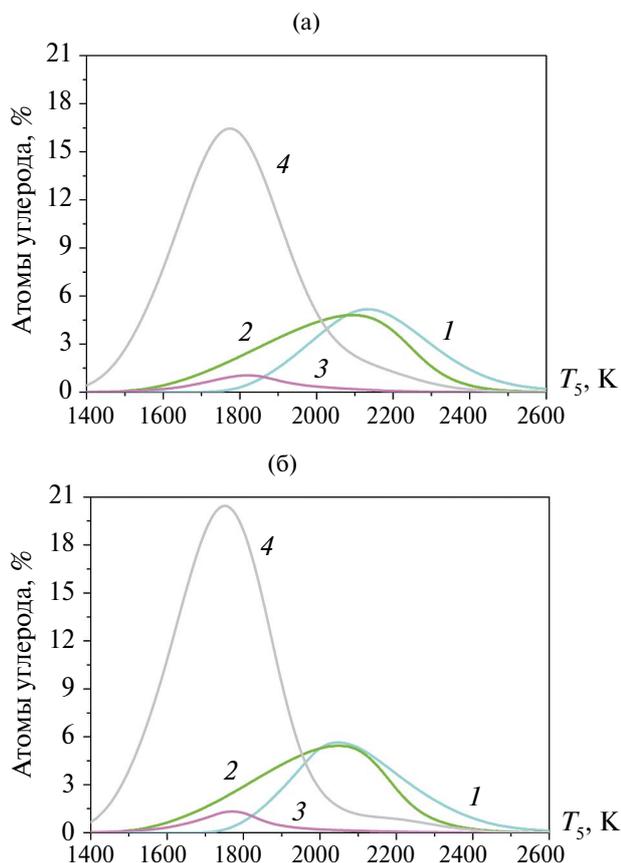


Рис. 7. Расчетные зависимости выхода ПАУ от начальной температуры на момент времени 1 (а) и 1.5 мс (б) для различных смесей: 1 – 5% CH_4 + 95% Ar, 2 – 5% C_2H_4 + 95% Ar, 3 – 3% C_2H_2 + 97% Ar, 4 – 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar.

Случай ацетилена можно выделить отдельно: и для выхода ПАУ, и для выхода сажи расчетные значения на порядок величины меньше, чем для остальных углеводородов. Таким образом, можно сделать вывод, что расчетная модель хуже всего описывает сажеобразование при пиролизе ацетилена.

Можно отметить, что максимум выхода ПАУ наблюдается при меньших температурах, чем максимум выхода конденсированной фазы для всех рассмотренных углеводородов. Таким образом, расчетные колоколообразные зависимости для ПАУ сдвинуты в сторону меньших температур относительно таких зависимостей для сажи. В то же время экспериментально наблюдаемые колоколообразные зависимости на разных длинах волн имеют сдвиг только в случае пиролиза бензола и этот сдвиг наблюдается в пределах 100 К (см. рис. 4г), что существенно меньше, чем в случае расчетов.

На рис. 8 представлены результаты расчетов следующих промежуточных соединений: бензола (C_6H_6), ацетилена (C_2H_2), диацетилена (C_4H_2) и триацетилена (C_6H_2). Для выхода бензола наблюдается колоколообразная зависимость от температуры за исключением смеси, где бензол был исходным углеводородом (рис. 8а). Результаты расчетов по выходу ацетилена, диацетилена и триацетилена показали увеличение количества этих компонентов с увеличением температуры. Наиболее существенное количество углерода по результатам расчетов запасается в этих трех компонентах при высоких температурах при пиролизе бензола и ацетилена. Это свидетельствует в пользу присутствия полиинового пути образования зародышей сажевых частиц. Отсутствие данного пути сажеобразования в использованном кинетическом механизме может быть причиной несогласия полученных экспериментальных и расчетных данных по оптической плотности и выходу сажи в ацетилена и бензоле.

ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость оптической плотности. На рис. 9 представлены результаты измерения оптической плотности на длине волны 633 нм в зависимости от начальной температуры за ОУВ T_5 и расчетной температуры в момент времени 1 мс T_{CALC} . В последнем варианте максимумы зависимостей оказываются при одной температуре $T \approx 1775$ К для разных углеводородов: метана, этилена и бензола. Максимум оптической плотности на 633 нм в случае ацетилена существенно сдвинут по температуре ~ 1950 К. Хорошо известно, что оптическая плотность на 633 нм пропорциональна выходу сажи [41]. Таким образом, отличие темпе-

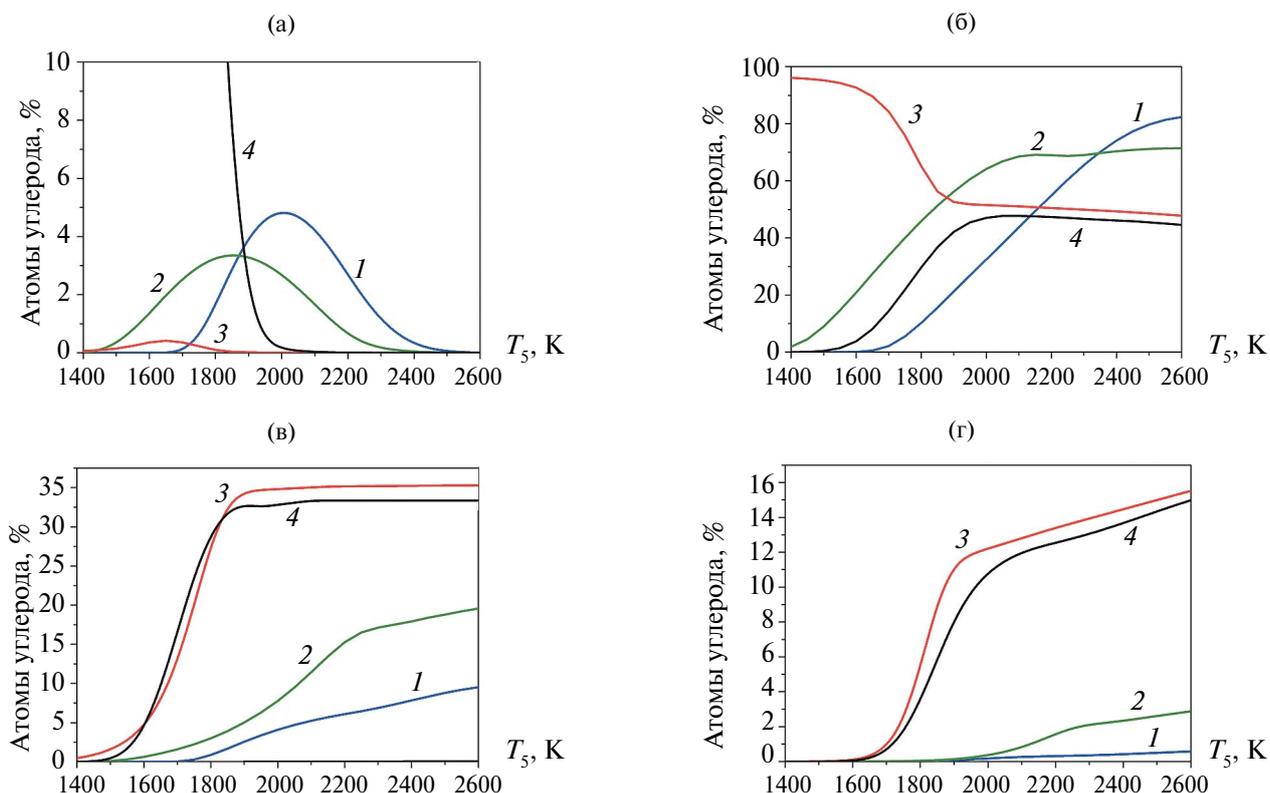


Рис. 8. Расчетные зависимости выхода бензола (C_6H_6) – (а), ацетилена (C_2H_2) – (б), диацетилена (C_4H_2) – (в), триацетилена (C_6H_2) – (г) от начальной температуры на момент времени 1 мс для различных смесей: 1 – 5% CH_4 + 95% Ar, 2 – 5% C_2H_4 + 95% Ar, 3 – 3% C_2H_2 + 97% Ar, 4 – 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar.

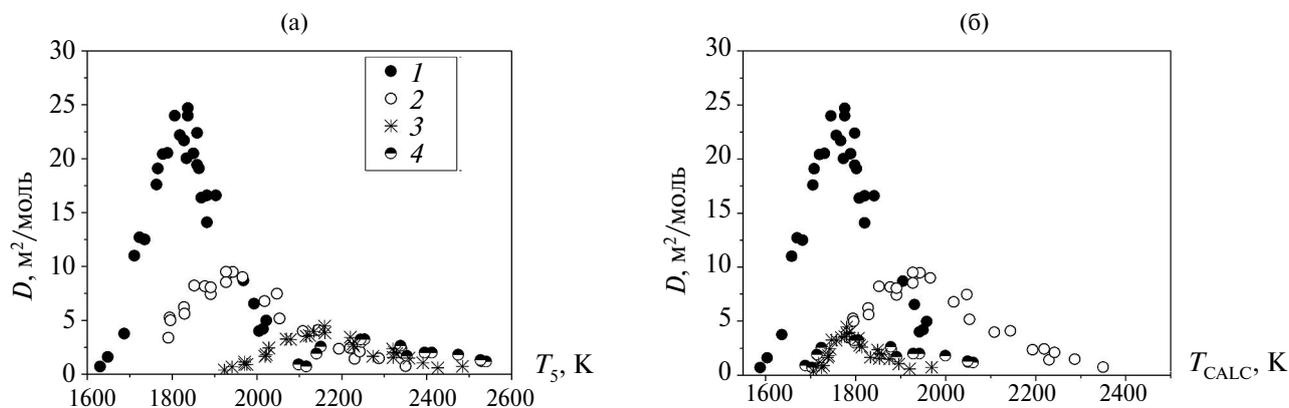


Рис. 9. Экспериментальные зависимости оптической плотности на длине волны 633 нм в зависимости от начальной температуры за ОУВ T_5 (а) и расчетной температуры T_{CALC} (б) на момент измерения 1 мс для различных смесей: 1 – 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ar, 2 – 3% C_2H_2 + 97% Ar, 3 – 5% CH_4 + 95% Ar, 4 – 5% C_2H_4 + 95% Ar.

ратурной зависимости оптической плотности на 633 нм при пиролизе ацетилена от остальных углеводородов свидетельствует о том, что кинетический механизм образования конденсированной фазы при пиролизе ацетилена может отличаться от механизма сажеобразования при пиролизе других углеводородов, в частности метана, этилена и бензола. Максимальное значение

оптической плотности наблюдается для бензола, для ацетилена примерно в 2 раза меньше, а для метана и этилена еще в 2 раза меньше. Это может быть связано с ароматической структурой бензола, вследствие чего ПАУ и сажевые частицы способны формироваться более быстро и интенсивно, чем при пиролизе углеводородов с линейными структурами.

Наблюдаемую при пиролизе углеводородов колоколообразную температурную зависимость выхода сажи можно объяснить следующими рассуждениями. Левая ветвь «колокола» соответствует увеличению степени распада исходного углеводорода при повышении температуры, что приводит к наличию в среде большего количества углерода в виде радикалов – «строительного материала», способного затем конденсироваться. Правую ветвь и уменьшение оптической плотности на 633 нм при высоких температурах можно объяснить уменьшением размеров диагностируемых частиц и изменением их оптических свойств [55], вследствие чего маленькие частицы перестают поглощать излучение в видимой части спектра. Механизм снижения максимального размера частиц при повышении температуры в свою очередь можно объяснить двумя способами. Первый – сдвиг равновесия химических реакций образования ПАУ в сторону диссоциации при повышении температуры. Второй – при более высоких температурах реакции формирования зародышей сажи/ПАУ протекают быстрее, вследствие чего на начальных этапах образуется больше зародышей, из-за чего «материала», которым являются углеродсодержащие молекулы, для дальнейшего поверхностного роста частиц остается меньше и их средний размер оказывается меньше, чем при более низких температурах. Отметим, что снижение оптической плотности в УФ-области спектра у правой ветви «колокола» при пиролизе углеводородов (рис. 4) обнаружено впервые в данной работе. Этот факт противоречит упомянутой выше гипотезе образования большого количества более мелких углеродных наночастиц и ПАУ, прозрачных в видимом диапазоне спектра. Как обсуждалось выше, такие ультрамелкие частицы имеют существенное поглощение в УФ-области и не могли бы обусловить снижение оптической плотности в правой ветви «колокола», наблюдаемое в данных экспериментах (рис. 4). Из этого следует, что при высоких температурах, где наблюдается правая ветвь – спад «колокола», углерод остается в газовой фазе, причем в существенно меньших молекулярных соединениях, прозрачных в области 313 и 405 нм.

Зависимость коэффициента экстинкции углеродных наночастиц от длины волны. При измерениях экстинкции на коротких длинах волн 313 и 405 нм вклад частиц сажи может быть значительным по сравнению с ПАУ. Чтобы понять, насколько существенно поглощение на этих длинах волн различными ПАУ, необходимо оценить величину ослабления сигнала формирующимися углеродными наночастицами. Судя по собранным литературным данным в работе [24]

(см. также рис. 1), спектр поглощения молекул ПАУ не включает в себя длину волны 633 нм. Поэтому измерения, проведенные на данной длине волны, можно использовать для оценки вклада наночастиц в экстинкцию на других длинах волн. Опишем методику, по которой производилась оценка поглощения наночастиц на диагностических длинах волн 313 и 405 нм по измерениям на 633 нм. Расчет основывается на законе Ламберта–Бугера–Бэра в форме

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-K_{\text{ext}}l), \quad (3)$$

где I – интенсивность излучения, прошедшего через среду; I_0 – интенсивность падающего излучения; K_{ext} – коэффициент экстинкции; l – длина оптического пути, равная внутреннему диаметру ударной трубы. Коэффициент экстинкции равен сумме коэффициентов поглощения газовых компонентов и коэффициента экстинкции углеродных наночастиц. Коэффициент экстинкции для сажи равен сумме коэффициентов поглощения и рассеяния. В случае частиц малых размеров измерения попадают в предел Рэля ($d \ll \lambda$), и коэффициент экстинкции полностью определяется коэффициентом поглощения. Коэффициент поглощения для углеродных наночастиц в приближении Рэля [33]

$$K_{\text{abs}_s} = \frac{\pi^2}{\lambda} E(m, \lambda) N d^3, \quad (4)$$

где $E(m)$ – функция коэффициента преломления углеродных наночастиц, N – концентрация углеродных наночастиц, d – диаметр наночастиц. Тогда из соотношений (1), (3) и (4) можно получить отношение оптических плотностей на разных длинах волн:

$$\frac{D_\lambda}{D_{\lambda=633}} = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\lambda=633}} = \frac{E(m, \lambda)}{E(m, \lambda=633)} \frac{633}{\lambda}. \quad (5)$$

Для определения коэффициента экстинкции на более коротких длинах волн относительно 633 нм необходимо знать зависимость функции показателя преломления $E(m, \lambda)$ от длины волны. Значение этой функции имеет некоторую неопределенность в зависимости от размера и структуры углеродных наночастиц [30, 59]. Зависимость (5), полученная для отношения оптических плотностей по литературным данным [30, 37, 59], представлена на рис. 10. Зависимость коэффициента преломления от длины волны была найдена с помощью линейной интерполяции и экстраполяции по литературным данным [59]. В работах [59, 60] проведены измерения

$E(m, \lambda)$ на длине волны 1064 нм и экспериментально найдено отношение $E(m, 532)/E(m, 1064)$ на длинах волн 532 и 1064 нм для частиц, сформировавшихся при условиях, аналогичных условиям проведенных в данной работе экспериментов: ударно-волновом пиролизе ацетилена и этилена. Однако справедливость экстраполяции данных, полученных в диапазоне 532–1064 нм, на область 300–400 нм неочевидна. В работах [30, 37] в отличие от [59, 60] проведены измерения коэффициента поглощения в УФ-видимой области спектра. Данные [60] для пламени этилена совпадают с результатами [30] в том, что на низких высотах пламени, где формируются молодые мелкие частицы, сильнее выражена зависимость $E(m)$ от длины волны в диапазоне 500–1000 нм. Тогда как для частиц на больших высотах пламени (более крупные частицы) $E(m, \lambda)$ имеет практически постоянное значение. В [30] определено значение $E(m, \lambda)$ для частиц, сформировавшихся в пламени этилена на разных высотах, для диапазона длин волн 230–850 нм. В этой работе отмечено, что наблюдаются сильное падение значения $E(m, \lambda)$ в диапазоне от 250 до 300 нм и гораздо более пологое падение $E(m, \lambda)$ в диапазоне от 400 до 800 нм. Данный факт свидетельствует о невозможности экстраполяции данных, полученных для 532–1064 нм, в область 300–400 нм. Еще один примечательный факт состоит в том, что значения отношения оптических плотностей для длин волн короче 633 нм для частиц, образованных в пламени

ацетилена и при пиролизе ацетилена в отличие от этилена, лежат ниже зависимости $\sim 1/\lambda$ [59]. Но эти значения получены также экстраполяцией данных, полученных на 532 и 1064 нм, в УФ-область, что является спорным подходом. К сожалению, других данных, полученных для значений $E(m, \lambda)$ или коэффициента поглощения для углеродных наночастиц, образованных при пиролизе или горении ацетилена, в литературе не нашлось. В работе [37] исследованы оптические свойства углеродных аэрозолей, содержащих разное количество органического углерода ОС в составе частиц. С увеличением ОС в составе аэрозолей существенно увеличивается их поглощательная способность в УФ-области спектра. Эти данные также представлены на рис. 10.

Другой подход для описания спектральной зависимости коэффициента поглощения углеродных наночастиц, который можно встретить в литературе, связан с введением коэффициента дисперсии α [29–31, 33, 38, 39]:

$$K_{\text{abs}_s} = c\lambda^{-\alpha}, \quad (6)$$

где c – константа. В рамках такого подхода отношение оптической плотности на разных длинах волн можно найти по следующему соотношению:

$$\frac{D_\lambda}{D_{\lambda=633}} = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\lambda=633}} = \left(\frac{\lambda}{633}\right)^{-\alpha}. \quad (7)$$

Коэффициент дисперсии, характеризующий спектральную зависимость коэффициента поглощения, может существенно отличаться от единицы в случае молодых частиц маленького размера [29, 30, 38]. На рис. 10 построены кривые, соответствующие трем значениям коэффициента дисперсии: 1, 1.5 и 2. Таким образом, можно сделать вывод, что основной массив литературных данных о прямых измерениях экстинкции частиц сажи в УФ-области лежит в диапазоне между значениями коэффициента дисперсии 1 и 2.

Спектральная зависимость оптической плотности при разных температурах пиролиза углеводородов. На рис. 11–14 представлены спектральные зависимости оптической плотности газовой среды, содержащей конденсированную фазу, образовавшуюся при пиролизе метана, этилена, ацетилена или бензола к моменту 1 мс при разных температурах за ОУВ. Температуры для представления результатов выбраны в соответствии с положением «колокола» в той или иной смеси: на левой ветви, в районе максимума и на правой ветви (см. рис. 4). Экспериментальные данные показаны точками на рис. 11–14. Кри-

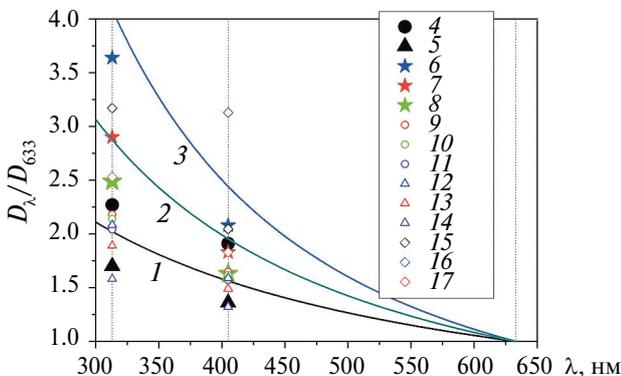


Рис. 10. Зависимости отношения оптических плотностей от длины волны для среды, содержащей углеродные наночастицы: 1 – $633/\lambda$; 2 – $633/\lambda^{1.5}$; 3 – $633/\lambda^2$; 4 – пиролиз этилена [59]; 5 – пиролиз ацетилена [59]; 6 – пламя этилена 8 мм [30]; 7 – пламя этилена 10 [30]; 8 – пламя этилена 14 [30]; 9 – пламя этилена 10 [60]; 10 – пламя этилена 13–15 [60]; 11 – пламя этилена 17–20 [60]; 12 – пламя ацетилена 5 [59]; 13 – пламя ацетилена 10 [59]; 14 – пламя ацетилена 20 [59]; 15 – аэрозоль с ОС 4% [37]; 16 – аэрозоль с ОС 87% [37]; 17 – пламя этилена 8 мм [37].

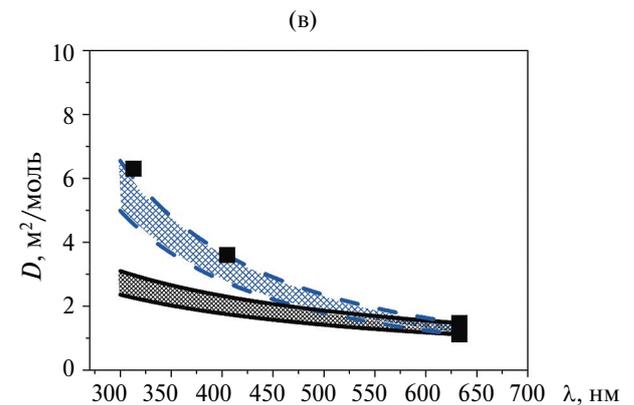
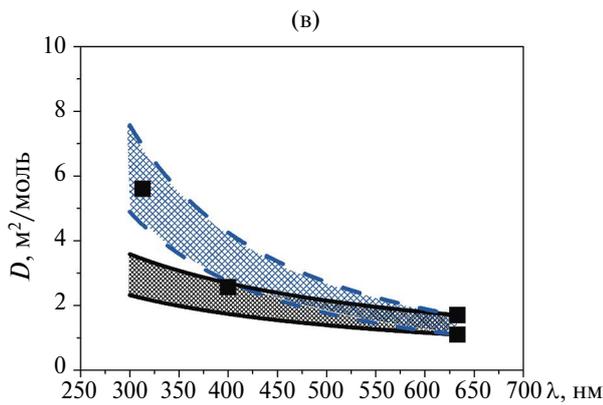
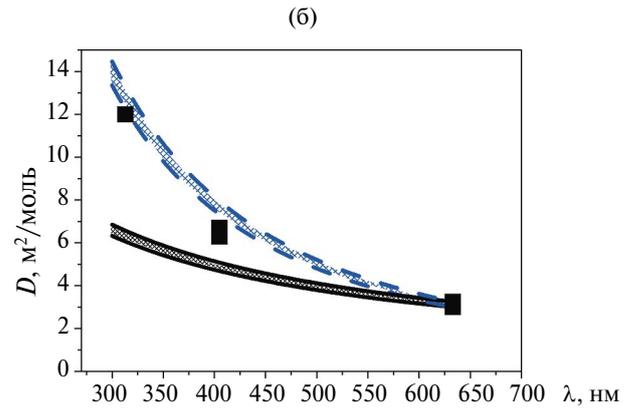
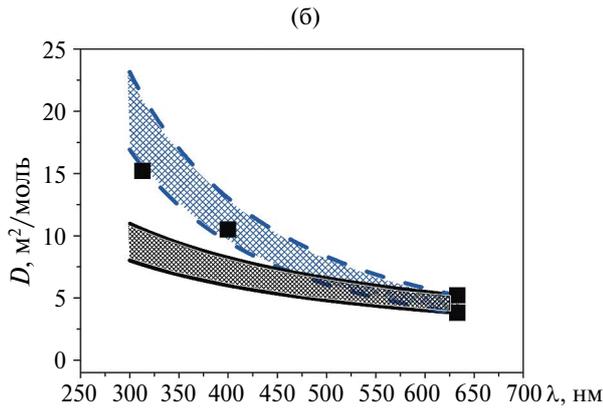
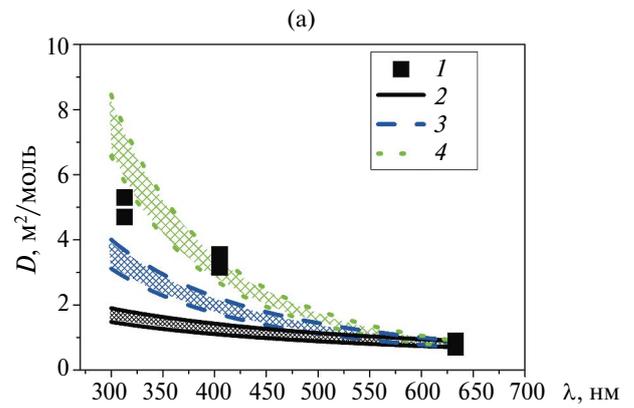
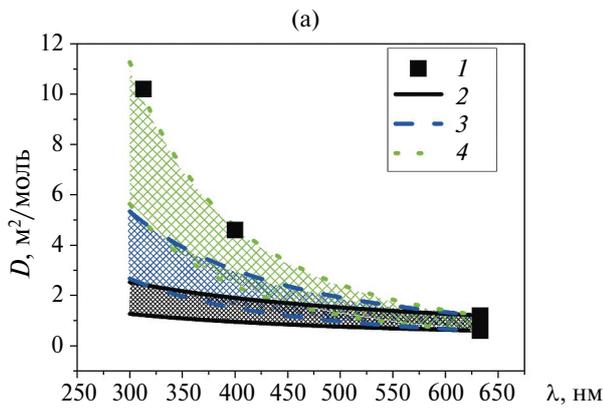


Рис. 11. Спектральные зависимости оптической плотности среды при пиролизе смеси 5% CH_4 + 95% Ag при разных температурах: (а) – $T_5 = 1975$ К, 1 мс; (б) – 2150, 1; (в) – 2325, 0,8; 1 – эксперимент, 2 – $1/\lambda$, 3 – $1/\lambda^2$, 4 – $1/\lambda^3$.

Рис. 12. Спектральные зависимости оптической плотности среды при пиролизе смеси 5% C_2H_4 + 95% Ag при разных температурах: (а) – $T_5 = 2100$ К, 1 мс; (б) – 2250, 1; (в) – 2400, 0,8; 1 – эксперимент, 2 – $1/\lambda$, 3 – $1/\lambda^2$, 4 – $1/\lambda^3$.

вые рассчитаны по соотношению (7) в диапазоне 300–633 нм со значениями коэффициента дисперсии 1 и 2 или 1, 2 и 3. Для каждого значения коэффициента дисперсии представлены заштрихованные области, отражающие диапазон экспериментальных погрешностей определения оптической плотности на длине волны 633 нм.

В случае пиролиза метана и этилена при температурах в районе максимума «колокола» и на

правой ветви результаты измерения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм лежат на зависимости $\sim \lambda^{-2}$ в пределах погрешности определения оптической плотности на 633 нм (рис. 11б, 11в, 12б, 12в). Данную величину коэффициента поглощения излучения на длинах волн 313 и 405 нм средой, содержащей конденсированные частицы, можно отнести к поглощению только частицами, если принять гипотезу суще-

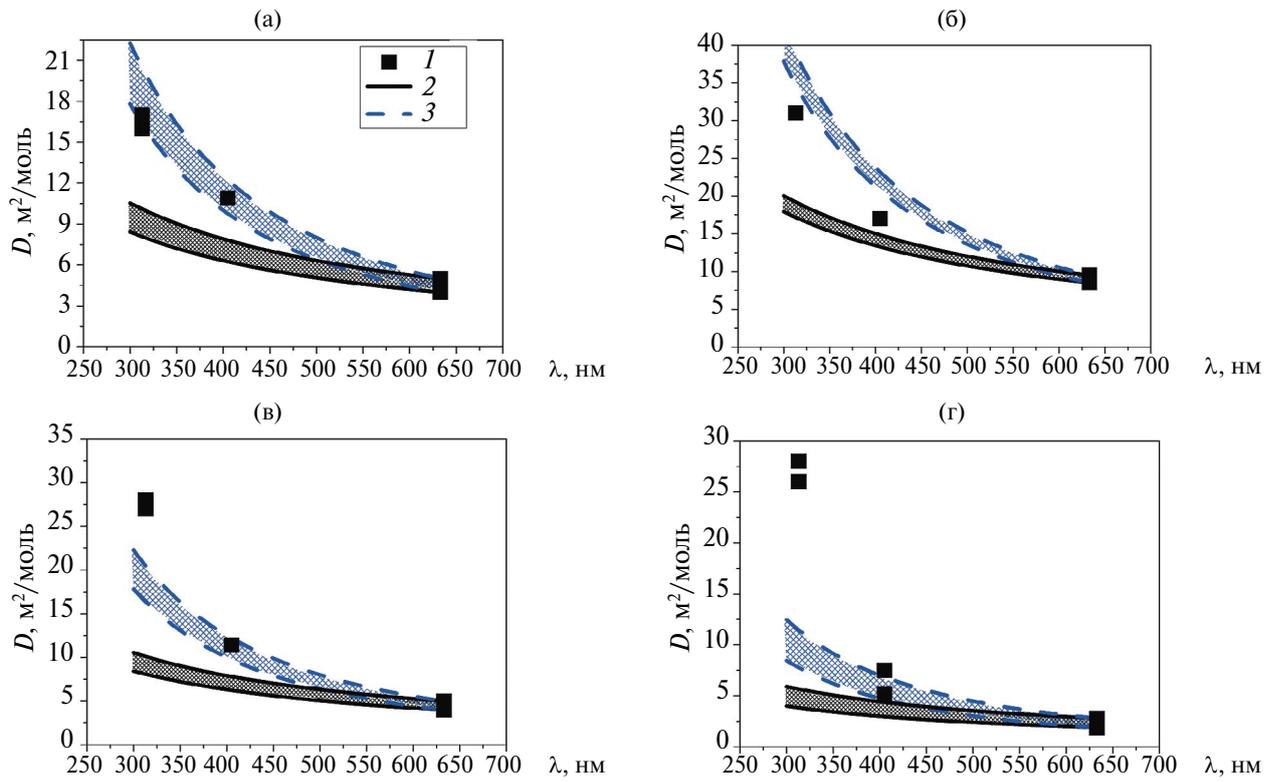


Рис. 13. Спектральные зависимости оптической плотности среды при пиролизе смеси 3% C_2H_2 + 97% Ag при разных температурах: (а) – $T_5 = 1800$ К, 1 мс; (б) – 1925–1950, 1; (в) – $T_5 = 2100$, 1; (г) – 2200, 1; 1 – эксперимент, 2 – $1/\lambda$, 3 – $1/\lambda^2$.

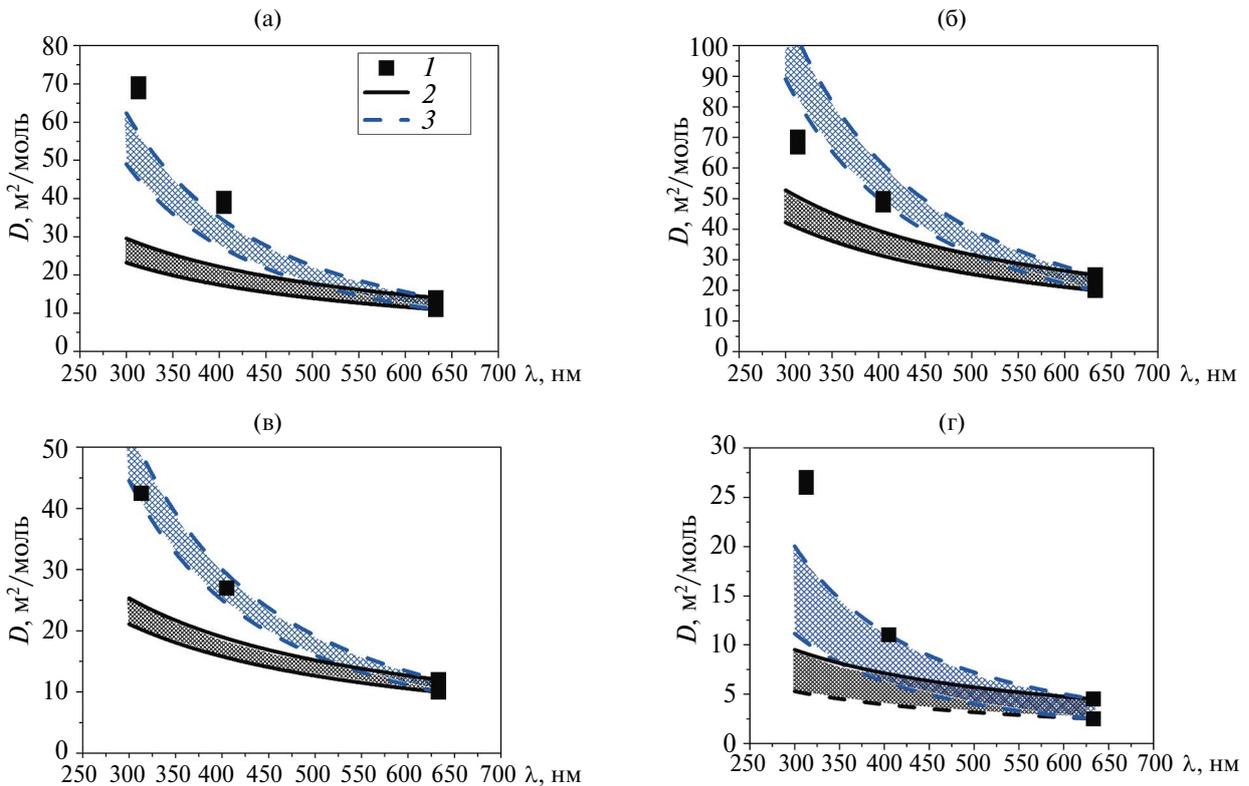


Рис. 14. Спектральные зависимости оптической плотности среды при пиролизе смеси 0.25% C_6H_6 + 99.75% Ag при разных температурах: (а) – $T_5 = 1725$ К, 1 мс; (б) – 1800, 1; (в) – 1950, 1; (г) – 2025, 1; 1 – эксперимент, 2 – $1/\lambda$, 3 – $1/\lambda^2$.

ственного изменения их оптических свойств в УФ-области. Это предположение подтверждается измерениями экстинкции в пламени на низких высотах в [30]. Стоит отметить, что в упомянутой работе отдельно проводились измерения поглощения излучения газовыми компонентами, при этом вклад газовых молекул на длинах волн выше 300 нм оказался незначителен. При более низких температурах (рис. 11а и 12а), соответствующих левой ветви «колокола» (неполному разложению исходного углеводорода), измерения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм лежат на зависимости $\sim\lambda^{-3}$. Данное существенное отклонение от классической зависимости $\sim\lambda^{-1}$ сложно отнести только на счет изменения оптических свойств наночастиц. По всей видимости, в данной области условий наряду с конденсированной фазой значительный вклад в поглощение вносят различные ПАУ. Другим предположением может быть то, что частицы, формирующиеся в условиях левой ветви «колокола», содержат существенное количество органического углерода и по структуре существенно отличаются от частиц, формирующихся в районе максимума «колокола» или на правой его ветви. Данные гипотезы требуют дальнейших исследований.

Для условий пиролиза ацетилена результаты представлены при четырех температурах: 1800 К, соответствующей левой ветви «колокола», 1925–1950 К – максимум «колоколов», 2100, 2200 К – правая ветвь. В случае пиролиза ацетилена при низкой температуре (левая ветвь зависимости) измерения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм соответствуют функции $\sim\lambda^{-2}$ (рис. 13а), в районе максимума – между λ^{-1} и λ^{-2} . С дальнейшим увеличением температуры (правая ветвь) измеренные значения оптической плотности на длине волны 405 нм снова описываются функцией $\sim\lambda^{-2}$, а на длине волны 313 нм – существенно выше. Есть предположение, что при высоких температурах существенный вклад в поглощение на длине волны 313 нм вносят полииновые молекулы [61]. Данную гипотезу подтверждают кинетические расчеты (см. рис. 8), показывающие большой выход мелких полииновых молекул при высоких температурах при пиролизе ацетилена. Нужно отметить, что используемая кинетическая схема включает только соединения C_4H_2 , C_6H_2 и C_8H_2 , но не учитывает более крупных полииновых молекул. В недавней работе [62] также отмечен существенный вклад полиинов в процесс сажеобразования при пиролизе ацетилена.

В случае пиролиза бензола наблюдается сдвиг максимумов колоколообразных кривых в зависимости от длины волны (рис. 4г). Температу-

ра за ОУВ, при которой наблюдается максимум оптической плотности на длине волны 633 нм, лежит в диапазоне 1800–1825 К, 405 нм – 1750–1825 К, 313 нм – 1725–1750 К. Для пиролиза бензола результаты спектральной зависимости оптической плотности представлены при четырех температурах: 1725 К соответствует левой ветви колоколообразной зависимости на 633 нм и максимуму на 313 нм, 1800 К – максимум при 633 и 405 нм, 1950 и 2025 К – правая ветвь «колоколов» при всех длинах волн. При $T_5 \approx 1725$ К значения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм лежат выше зависимости $\sim\lambda^{-2}$, при $T_5 \approx 1800$ К на 405 нм – $\sim\lambda^{-2}$, на 313 нм – между λ^{-1} и λ^{-2} . При $T_5 \approx 1950$ К значения оптической плотности на длинах волн 313 и 405 нм соответствуют $\sim\lambda^{-2}$, при $T_5 \approx 2025$ К на 405 нм $\sim\lambda^{-2}$, на 313 нм – существенно выше зависимости λ^{-2} . Из этих наблюдений можно сделать вывод, что при температуре $T_5 \approx 1725$ К присутствует вклад в сигнал экстинкции на длинах волн 313 и 405 нм за счет поглощения излучения молекулами ПАУ. При $T_5 \approx 2025$ К на длине волны 313 нм возможно участие молекул полиинов в поглощении по аналогии с ацетиленом, что также подтверждается кинетическим расчетом (рис. 8).

Можно отметить, что при более низких температурах в районе левой ветви роста оптической плотности при пиролизе метана, этилена и бензола в сигнал экстинкции на длинах волн 313 и 405 нм вклад в поглощение вносят молекулы ПАУ. При высоких температурах возможно поглощение на длине волны 313 нм за счет полиинов, что характерно для пиролиза ацетилена и в меньшей степени для пиролиза бензола. В остальном температурном диапазоне оптическую плотность на 313 и 405 нм можно отнести на счет поглощения углеродными наночастицами с учетом значительного увеличения их коэффициента дисперсии в УФ-области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе измерены температурные зависимости оптической плотности среды в видимой и УФ-области спектра в процессе формирования ПАУ и конденсированных углеродных наночастиц (сажи) при пиролизе метана, этилена, ацетилена и бензола. Во всех углеводородах, за исключением ацетилена, на всех длинах волн наблюдались колоколообразные зависимости. Наибольшее значение оптической плотности на всех длинах волн достигается при пиролизе бензола, наименьшее – при пиролизе метана и этилена.

Левая ветвь колоколообразной зависимости, соответствующая росту оптической плотности с увеличением температуры, определяется увели-

чением степени распада исходных углеводов, что хорошо описывается кинетическим моделированием. При этом правая ветвь зависимости, отражающая падение оптической плотности при повышении температуры, вызывала дискуссии в литературе. Измерения экстинкции в УФ-области, впервые проведенные в данной работе, показали, что в этих условиях все большая часть углерода остается в небольших газовых соединениях, прозрачных в этой области спектра (313 и 405 нм).

В отличие от других углеводов, при пиролизе ацетилена не происходит уменьшения оптической плотности среды в УФ-области спектра после достижения максимума (в районе 1950 К). Это, по-видимому, свидетельствует о наличии особого кинетического пути процесса сажеобразования в ацетиле, связанного с образованием большого количества полииновых молекул, оптически активных в этой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 23-19-00407.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W. et al.* Bounding the Role of Black Carbon in the Climate System: A Scientific Assessment: Black Carbon in the Climate System // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2013. V. 118. № 11. P. 5380.
- Bhandari J., China S., Chandrakar K.K. et al.* Extensive Soot Compaction by Cloud Processing from Laboratory and Field Observations // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. 11824.
- Lohmann U., Friebel F., Kanji Z.A., Mahrt F., Mensah A.A., Neubauer D.* Future Warming Exacerbated by Aged-soot Effect on Cloud Formation // *Nat. Geosci.* 2020. V. 13. P. 674.
- Kennedy I.M.* The Health Effects of Combustion-generated Aerosols // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. № 2. P. 2757.
- Moorthy B., Chu C., Carlin D.J.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer // *Toxicol. Sci.* 2015. V. 145. № 1. P. 5.
- Liu Y., Roy S., Sarkar S., Xu J., Zhao Y., Zhang J.* A Review of Carbon Dots and Their Composite Materials for Electrochemical Energy Technologies // *Carbon Energy.* 2021. V. 3. P. 795.
- Jiang H., Shao J., Zhu Y., Yu J., Cheng W., Yang H., Zhang X., Chen H.* Production Mechanism of High-quality Carbon Black from High-temperature Pyrolysis of Waste Tire // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 443. 130350.
- Liu Y., Wang Y., Wang H., Zhao P., Hou H., Guo L.* Acetylene Black Enhancing the Electrochemical Performance of NiCo-MOF Nanosheets for Supercapacitor Electrodes // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 492. P. 455.
- Deng J., Wang L., Jin F., Hu Y.H.* A Simple Approach Making Acetylene Black Electrocatalytically Active for Flexible Rechargeable Zinc-Air Batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. P. 11145.
- Wang H.* Formation of Nascent Soot and Other Condensed-phase Materials in Flames // *Proc. Combust. Inst.* 2011. V. 33. № 1. P. 41.
- Shao C., Wang O., Zhang W., Bennett A., Li Y., Guo J., Im H.G., Roberts W.L., Violi A., Sarathy S.M.* Elucidating the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Involved in Soot Inception // *Commun. Chem.* 2023. V. 6. P. 223.
- Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.В., Колесова О.И., Стесик Л.Н.* К вопросу о механизме образования сажевых частиц // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 1. С. 102.
- Жильцова И.В., Заслонко И.С., Карасевич Ю.К., Вагнер Х.Г.* Неизотермические эффекты в процессе сажеобразования при пиролизе этилена за ударными волнами // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 1. С. 87.
- Eaves N.A., Dworkin S.B., Thomson M.J.* Assessing Relative Contributions of PAHs to Soot Mass by Reversible Heterogeneous Nucleation and Condensation // *Proc. Combust. Inst.* 2017. V. 36. № 1. P. 935.
- Gleason K., Carbone F., Sumner A.J., Drollette B.D., Plata D.L., Gomez A.* Small Aromatic Hydrocarbons Control the Onset of Soot Nucleation // *Combust. Flame.* 2021. V. 223. P. 398.
- Commodo M., Kaiser K., De Falco G., Minutolo P., Schulz F., D'Anna A., Gross L.* On the Early Stages of Soot Formation: Molecular Structure Elucidation by High-resolution Atomic Force Microscopy // *Combust. Flame.* 2019. V. 205. P. 154.
- Desgroux P., Mercier X., Thomson K.A.* Study of the Formation of Soot and Its Precursors in Flames Using Optical Diagnostics // *Proc. Combust. Inst.* 2013. V. 34. P. 1713.
- Mercier X., Carrivain O., Irimiea C., Faccinnetto A., Therssen E.* Dimers of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: the Missing Pieces in the Soot Formation Process // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 8282.
- Zhang Y., Xiao B., Li Y., Liu P., Huang Z., Lin H.* LIF Diagnostics for Selective and Quantitative Measurement of PAHs in Laminar Premixed Flames // *Combust. Flame.* 2020. V. 222. P. 5.
- Apicella B., Carpentieri A., Alfe M., Barbella R., Tregrossi A., Pucci P., Ciajolo A.* Mass Spectrometric Analysis of Large PAH in a Fuel-rich Ethylene Flame // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. P. 547.
- Adamson B.D., Skeen S.A., Ahmed M., Hansen N.* Detection of Aliphatically Bridged Multi-core Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sooting Flames with Atmospheric-sampling High-resolution Tandem Mass Spectrometry // *J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 122. P. 9338.
- Apicella B., Tregrossi A., Oliano M.M., Russo C., Ciajolo A.* On-line Fast Analysis of Light Hydrocarbons, PAH and Radicals by Molecular-beam Time of Flight

- Mass Spectrometry // *Chemosphere*. 2021. V. 276. 130174.
23. *Zabeti S., Drakon A., Faust S., Dreier T., Welz O., Fikri M., Schulz C.* Temporally and Spectrally Resolved UV Absorption and Laser Induced Fluorescence Measurements During the Pyrolysis of Toluene Behind Reflected Shock Waves // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 2015. V. 118. № 2. P. 295.
24. *Drakon A., Eremin A., Korshunova M., Mikheyeva E.* PAH Formation in the Pyrolysis of Benzene and Dimethyl Ether Mixtures Behind Shock Waves // *Combust. Flame*. 2021. V. 232. 111548.
25. *Дракон А.В., Еремин А.В., Золотаренко В.Н., Коршунова М.Р., Михеева Е.Ю.* Экспериментальное исследование образования полиароматических углеводородов и сажи при пиролизе этилена с добавками диметилового, диэтилового эфиров, диметоксиметана // *ФГВ*. 2023. Т. 59. № 2. С. 69.
26. *Bauer F.J., Degenkolb U.J., Huber F.J.T., Will S.* In situ Characterization of Absorbing Species in Stationary Premixed Flat Flames Using UV-Vis Absorption Spectroscopy // *Appl. Phys. B*. 2021. V. 127. № 8. P. 115.
27. *Alcanzare R.J.* Polycyclic Aromatic Compounds in Wood Soot Extracts from Henan, China. Master of Science in Chemical Engineering, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2006. DOI: 10.31390/gradschool_theses.2377.
28. *Wan K., Shi X., Wang H.* Quantum Confinement and Size Resolved Modeling of Electronic and Optical Properties of Small Soot Particles // *Proc. Combust. Inst.* 2021. V. 38. P. 1517.
29. *Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Ходыко Е.С.* Корреляция изменения оптических свойств частиц сажи, синтезированных в пламени предварительно перемешанных газов, с ростом их среднего размера // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2022. № 12. С. 35.
30. *Migliorini F., Belmuso S., Maffi S., Donde R., De Iuliis S.* In-flow Optical Characterization of Flame-generated Carbon Nanoparticles Sampled from a Premixed Flame // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. 15702.
31. *Minutolo P., Gambi G., D'Alessio A.* The Optical Band Gap Model in the Interpretation of the UV-visible Absorption Spectra of Rich Premixed Flames // *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*. 1996. V. 26. P. 951.
32. *D'Alessio A., D'Anna A., Gambi G., Minutolo P.* The Spectroscopic Characterization of UV Absorbing Nanoparticles in Fuel Rich Soot Forming Flames // *J. Aerosol Sci.* 1998. V. 29. № 4. P. 397.
33. *Simonsson J., Olofsson N.-E., Torok S., Bengtsson P.-E.* Wavelength Dependence of Extinction in Sooting Flat Premixed Flames in the Visible and Near-infrared Regimes // *Appl. Phys. B*. 2015. V. 119. P. 657.
34. *Kirchstetter T.W., Novakov T.* Evidence That the Spectral Dependence of Light Absorption by Aerosols is Affected by Organic Carbon // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D21208.
35. *Widman J.F., Duchez J., Yang J.C., Conny J.M., Mulholland G.W.* Measurement of the Optical Extinction Coefficient of Combustion-generated Aerosol // *Aerosol Sci.* 2005. V. 36. P. 283.
36. *Schnaiter M., Gimmler M., Llamas I., Linke C., Jager C., Mutschke H.* Strong Spectral Dependence of Light Absorption by Organic Carbon Particles Formed by Propane Combustion // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. P. 2981.
37. *Bescond A., Yon J., Ouf F.-X., Roze C., Coppalle A., Parent P., Ferry D., Laffon C.* Soot Optical Properties Determined by Analyzing Extinction Spectra in the Visible Near-UV: Toward an Optical Speciation According to Constituents and Structure // *J. Aerosol Sci.* 2016. V. 101. P. 118.
38. *Russo C., Apicella B., Tregrossi A., Ciajolo A., Le K.C., Torok S., Bengtsson P.-E.* Optical Band Gap Analysis of Soot and Organic Carbon in Premixed Ethylene Flames: Comparison of in-situ and ex-situ Absorption Measurements // *Carbon*. 2019. V. 158. P. 89.
39. *Picca F., Sasso F., Commodo M., Minutolo P.* A Filter-based Approach for the Measurement of Mass Absorption Coefficient of OC and EC Components in Soot // *Combust. Sci. Technol.* 2023. V. 195. № 14. P. 3529.
40. *Michelsen H.A., Colket M.B., Bengtsson P.-E., D'Anna A., Haynes B.S., Miller J.H., Nathan G.J., Pitsch H., Wang H.* A Review of Terminology Used to Describe Soot Formation and Evolution under Combustion and Pyrolytic Conditions // *ASC Nano*. 2020. V. 14. № 10. P. 12470.
41. *Eremin A.* Formation of Carbon Nanoparticles from the Gas Phase in Shock Wave Pyrolysis Processes // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012. V. 38. P. 1.
42. *Bauerle St., Karasevich Y., Slavov St., Tanke D., Tappe M., Thienel Th., Wagner H.GG.* Soot Formation at Elevated Pressures and Carbon Concentrations in Hydrocarbon Pyrolysis // *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*. 1994. V. 25. P. 627.
43. *Kellerer H., Muller A., Bauer H.-J., Wittig S.* Soot Formation in a Shock Tube under Elevated Pressure Conditions // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 113. P. 67.
44. *Knorre V.G., Tanke D., Thienel Th., Wagner H.Gg.* Soot Formation in the Pyrolysis of Benzene/Acetylene and Acetylene/Hydrogen Mixtures at High Carbon Concentrations // *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*. 1996. V. 26. P. 1996.
45. *Starke R., Roth P.* Soot Particle Sizing by LII During Shock Tube Pyrolysis of C_6H_6 // *Combust. Flame*. 2002. V. 127. P. 2278.
46. *De Iuliis S., Chaumeix N., Idir M., Paillard C.-E.* Scattering/Extinction Measurements of Soot Formation in a Shock Tube // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2008. V. 32. P. 1354.
47. *Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E.* Experimental Study of Molecular Hydrogen Influence on Carbon Particle Growth in Acetylene Pyrolysis Behind Shock Waves // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. P. 3607.
48. *Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E.* Experimental Study of Temperature Influence on Carbon Par-

- ticle Formation in Shock Wave Pyrolysis of Benzene and Benzene–Ethanol Mixtures // *Combust. Flame*. 2015. V. 162. № 1. P. 207.
49. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. Образование сажи при пиролизе и окислении ацетилена и этилена в ударных волнах // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 1. С. 15.
 50. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Жильцова И.В., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. Единая кинетическая модель сажеобразования при пиролизе и окислении алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 5. С. 571.
 51. Nativel D., Herzler J., Krzywdziak S., Peukert S., Fikri M., Schulz C. Shock-tube Study of the Influence of Oxygenated Additives on Benzene Pyrolysis: Measurement of Optical Densities, Soot Inception Times and Comparison with Simulations // *Combust. Flame*. 2022. V. 243. 111985.
 52. Nativel D., Peukert S., Herzler J., Drakon A., Korshunova M., Mikheyeva E. Shock-tube Study on the Influence of Oxygenated Co-reactants on Ethylene Decomposition under Pyrolysis Conditions // *Proc. Combust. Inst.* 2023. V. 39. № 1. P. 1099.
 53. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. OpenSMOKE++: An Object-oriented Framework for the Numerical Modeling of Reactive Systems with Detailed Kinetic Mechanisms // *Comput. Phys. Commun.* 2015. V. 192. P. 237.
 54. Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T. Kinetic Modeling of Particle Size Distribution of Soot in a Premixed Burner-stabilized Stagnation Ethylene Flame // *Combust. Flame*. 2015. V. 162. № 9. P. 3356.
 55. Saggese C., Cuoci A., Frassoldati A., Ferrario S., Camacho J., Wang H., Faravelli T. Probe Effects in Soot Sampling from a Burner-stabilized Stagnation Flame // *Combust. Flame*. 2016. V. 167. P. 184.
 56. Pejpichestakul W., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Parente A., Faravelli T. Buoyancy Effect in Sooting Laminar Premixed Ethylene Flame // *Combust. Flame*. 2019. V. 205. P. 135.
 57. Emelianov A., Eremin A., Gurentsov E., Makeich A., Jander H., Wagner H.Gg., Roth P., Starke R. Time and Temperature Dependence of Carbon Particle Growth in Various Shock Wave Pyrolysis Processes // *Proc. Combust. Inst.* 2005. V. 30. P. 1433.
 58. Emelianov A., Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E., Yurischev M. Experimental Study of Soot Size Decrease with Pyrolysis Temperature Rise // *Proc. Combust. Inst.* 2015. V. 35. № 2. P. 1753.
 59. 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.
 60. Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kolotushkin R.N. The Change of Soot Refractive Index Function along the Height of Premixed Ethylene/Air Flame and Its Correlation with Soot Structure // *Appl. Phys. B*. 2020. V. 126. P. 125.
 61. Jolly A., Benilan Y. Review of Quantitative Spectroscopy of Polyynes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2008. V. 109. P. 963.
 62. Busillo E., Vlasov P., Arutyunov V. Influence of Oxygen on Soot Formation During Acetylene Pyrolysis // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 700.

УДК 536.24; 536.46

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ГОРЕНИИ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $Zr + 0.5C$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АРГОНА

© 2024 г. Б. С. Сеплярский*, Р. А. Кочетков**, Т. Г. Лисина, Д. С. Васильев

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черногловка, Россия***E-mail: seplb1@mail.ru****E-mail: numenor@list.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

В работе впервые исследованы закономерности синтеза керамики $ZrC_{0.5}$ из гранулированной смеси в спутном потоке аргона. В предварительных экспериментах без продува аргоном показано, что примесный газ не влияет на скорость горения смесей $Zr + 0.5C$, а передачу горения от гранулы к грануле обеспечивает движение расплава циркония. В спутном потоке аргона обнаружен новый режим горения гранулированных смесей, характеризующийся высокой скоростью распространения фронта горения и сопровождающийся уменьшением как продольного, так и поперечного размеров сгоревшего образца с образованием так называемого фингера. Совокупность наблюдаемых явлений можно объяснить в предположении, что из-за значительной усадки образца в продольном направлении проницаемость продуктов уменьшается, что препятствует фильтрации аргона через продукты, направляя поток газа к боковой поверхности цилиндрического реактора в образующийся фингер. Увеличение потока газа в узком канале вдоль боковой поверхности реактора в свою очередь вызывает увеличение видимой скорости и повышение температуры горения смеси на периферии образца. Проведенные эксперименты и расчеты показывают, что уменьшение размеров образца в продольном направлении обеспечивается перепадом давления фильтрующегося газа, а в поперечном сечении – действием сил поверхностного натяжения из-за градиента температуры.

DOI: 10.31857/S0040364424040124

ВВЕДЕНИЕ

Производство ультравысокотемпературной керамики представляет собой быстро развивающийся сегмент промышленности с широким спектром применений в аэрокосмической, оборонной, энергетической и машиностроительной отраслях. Одними из самых перспективных композитных материалов считаются карбонитрид циркония $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ и покрытия на его основе благодаря уникальному сочетанию высоких значений температуры плавления, твердости, пластичности, коррозионной стойкости, износостойкости и электропроводности, а также низкому сечению захвата нейтронов и стойкости при облучении [1–7].

Для получения карбонитрида циркония ZrC_xN_{1-x} , как правило, применяется двухстадий-

ная технология [8]. На первом этапе осуществляется операция восстановления–карбидизации, заключающаяся во взаимодействии оксида ZrO_2 с углеродом с образованием карбида ZrC , затем проводится азотирование полученного полупродукта. В некоторых случаях ZrC_xN_{1-x} изготавливается из порошка чистого циркония, спекаемого в присутствии углерода (графит, сажа) в атмосфере азота [9]. Одним из методов получения порошков карбонитрида циркония является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) благодаря относительной простоте процесса и оборудованию, а также экономии энергии и времени изготовления [8, 9]. Опыт синтеза металлокерамики на основе титана показал преимущества использования гранулированных смесей [10–14]. Синтез из гранулированных смесей обеспечивал стабилизацию

параметров горения для масштабирования процесса [10, 15], а продукты горения представляли собой слабо спеченные гранулы размера, близкого к исходным, которые легко дробились до микронных размеров [12]. С учетом аналогии в строении внешних электронных оболочек и химической активности Ti и Zr авторы предположили возможность получения порошка карбонитрида циркония из гранулированных смесей.

Для понимания механизма синтеза карбонитрида циркония методом СВС в проточном реакторе требуется разделить влияния реакции взаимодействия циркония с азотом и эффекты, вызванные тепломассопереносом за счет потока газа. Влияние тепломассопереноса на процесс синтеза позволяет получить исследования по горению смеси $Zr + 0.5C$ в потоке инертного газа, например аргона. Исходя из вышеизложенного, сформулируем следующие цели настоящей работы:

- экспериментально установить макрокинетические закономерности горения гранулированных смесей $Zr + 0.5C$ в потоке аргона;
- проанализировать полученные результаты с помощью известных теоретических моделей распространения фронта горения в гранулированных смесях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовались цирконий марки ПЦРК-1 (содержание частиц размером $<14 \text{ мкм}$ – 50 мас. %, $<38 \text{ мкм}$ – 90 мас. %), сажа П-803 (1–2 мкм), аргон технический (99.993%).

Методика приготовления гранулированной смеси состава $Zr + 0.5C$ выглядит следующим образом. Предварительно исходная порошковая смесь перемешивается в смесителе гравитационного типа в течение 4 ч, а затем смешивается с 4%-ным раствором поливинилбутираля (ПВБ) в этиловом спирте.

Полученная масса протиралась через лабораторное сито с ячейкой 1.6 мм. Затем сформированные гранулы высушивались на воздухе в течение 10–12 ч и рассеивались на вибросите для получения гранул необходимых размеров. Содержание ПВБ в сухой смеси не превышало 1 мас. %. В работе использовались гранулы фракции 0.6–1.6 мм, а в отдельных экспериментах для определения скорости горения вещества гранул – фракции 0.4–0.8 и 1.4–2 мм. При расчетах за характерный размер гранул D принималось среднее арифметическое значение границ фракции: 1.1, 0.6, 1.7 мм соответственно. Эксперименты по изучению закономерностей горения проводились на оригинальной установке (рис. 1).

Эксперименты выполнялись по следующей схеме: исследуемая смесь 11 засыпалась в реактор – вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр – 20 мм, высота – 90 мм, толщина стенок – 2 мм) – на подложку из металлической сетки с минеральной ватой (основа Al_2O_3) 12. Для экспериментов в потоке аргона переключатель 9 устанавливался в положение II, после чего из баллона 1 через газовый редуктор осуществлялась подача аргона с фиксированным расходом или давлением. Тепловой импульс от вольфрамовой спирали 10 инициировал процесс горения на верхнем торце образца. Компьютер 14 посредством АЦП регистрировал данные от датчиков 3–8 и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа 9. Для исключения усадки негоревшей части засыпки и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продувался потоком аргона при перепаде давления 1 атм. Процесс горения записывался на цифровую видеокамеру 13 SONY FDR AX-700 (скорость съемки – 100–250 кадр/с). Средняя скорость видимого фронта горения определялась при покадровой обработке видеозаписей по данным трех-четырех экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышало 10%.

Для определения влияния примесных газов (ПГ) на скорость горения эксперименты проводились двумя различными способами (рис. 2): в

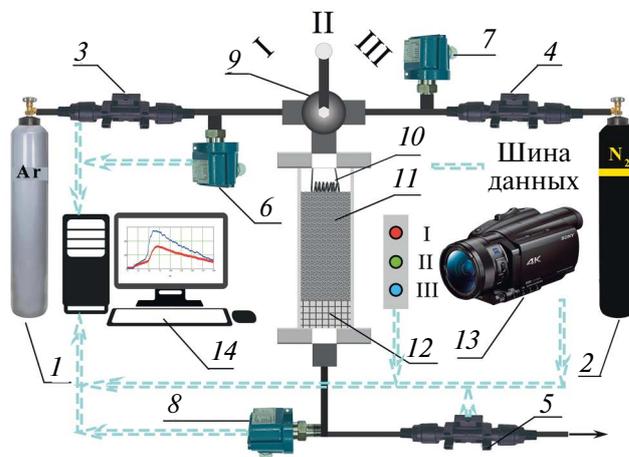


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргоном; 2 – баллон с азотом; 3, 4 – датчики расхода аргона и азота на входе; 5 – датчики расхода на выходе из реактора; 6, 7 – датчики давления газа на входе в реактор; 8 – датчик давления газа на выходе из реактора; 9 – переключатель газа (I – азот, II – аргон, III – подача перекрыта); 10 – вольфрамовая спираль; 11 – шихта; 12 – подложка; 13 – цифровая видеокамера; 14 – компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры.

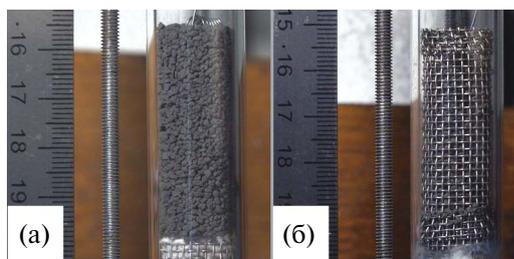


Рис. 2. Внешний вид исходной гранулированной шихты (а) в кварцевой трубке и в кварцевой трубке со вставкой из металлической сетки (б).

спутном режиме фильтрации ПГ и при отводе ПГ через боковую поверхность образца. Сравнение значений скоростей, полученных в этих экспериментах, позволяет количественно определить влияние ПГ на процесс горения. Для отвода ПГ через боковую поверхность образца гранулированная смесь помещалась внутрь вставки из металлической сетки, которая создавала зазор размером примерно 1.5 мм между стенкой кварцевой трубки и шихтой (рис. 2б). Такая организация процесса сжигания обеспечивает нивелирование влияния конвективного теплопереноса потоком газа на скорость распространения волн горения [14].

Распределение по размеру используемых порошковых материалов определялось на лазерном анализаторе Microsizer-201С. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Дифрактограммы были получены в режиме ступенчатого сканирования в диапазоне углов 20° – 80° . Результаты анализировались по базе данных PDF-2. Адиабатическая температура горения смесей рассчитывалась с использованием программного комплекса THERMO¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение влияния примесных газов на скорость горения

Известно, что примесные газы, адсорбированные или растворенные в порошках исходных компонентов, а также продукты разложения ПВБ могут оказывать существенное влияние на скорость распространения фронта горения по гранулированным СВС-смесям [15, 16]. Для выяснения степени влияния ПГ на скорость горения были проведены эксперименты по горению гранулированной смеси $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ фракции 1.1 мм без внешнего потока газа. Эти предварительные эксперименты проводились двумя различными

способами: в спутном режиме фильтрации ПГ и при отводе ПГ через боковую поверхность образца. Эксперименты показали, что как при наличии, так и в отсутствие вставки из металлической сетки скорость горения оказалась одинаковой и составляла $U_0 = 22$ мм/с. Таким образом, наличие или отсутствие конвективного теплопереноса потоком примесного газа не оказывает заметного влияния на скорость горения шихты, что позволяет им пренебречь при анализе экспериментальных результатов.

Анализ горения гранулированных смесей $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ в потоке аргона

Скорости горения гранулированных смесей $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ в зависимости от объемного расхода аргона приведены на рис. 3. Видно, что при расходах Ar больше 300 л/ч происходит сильный рост скоростей горения. В интервале расхода аргона 0–1650 л/ч скорость горения возросла более чем в два раза – с 22 до 47 мм/с.

Ранее для анализа процесса горения гранулированных смесей использовались две модели: кондуктивная и конвективная [13]. Проверим, какая из этих моделей может объяснить экспериментальную зависимость (рис. 3, кривая 1) скорости горения системы $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ от потока аргона.

Механизмы горения гранулированных смесей. Из [11–13] известно, что механизмы горения гранулированных смесей на масштабе образца и отдельной гранулы отличаются. На масштабе образца гранулы являются физически выделенными реакционными ячейками, внутри которых горение смеси подобно горению порошкового образца. На масштабе гранулы горение реакционной смеси является конвективным за счет течения расплава, так как нивелировано влияние примесного газовой выделения [17]. Ниже кондуктивным называется режим горения гранулированных образцов, при котором воспламенение следующей гранулы происходит после полно-

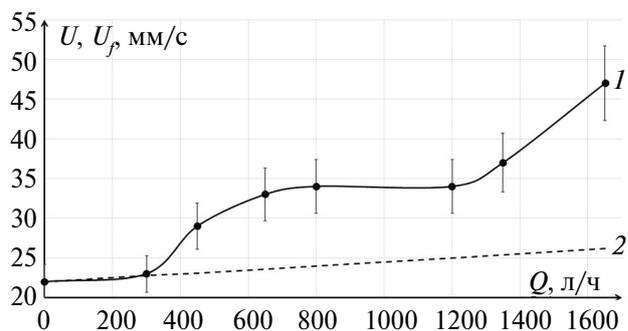


Рис. 3. Скорости горения гранулированной смеси $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ в потоке аргона: 1 – эксперимент, 2 – расчеты по ТФГ.

¹ <http://www.ism.ac.ru/>

го сгорания предыдущей вследствие кондуктивной теплопередачи между гранулами. В рамках теории фильтрационного горения (ТФГ) основным механизмом увеличения скорости горения смесей в спутном потоке инертного газа является перенос тепла от сгоревших продуктов в зону горения.

В другом режиме, характеризующемся более высокой видимой скоростью фронта горения по сравнению с кондуктивным, волна воспламенения гранулированной смеси потоком газа распространяется по поверхности гранул [13, 14, 18]. Горячий газ воспламеняет следующую гранулу раньше, чем происходит полное сгорание предыдущей. Такой режим горения гранулированных образцов называется конвективным.

Анализ экспериментальных результатов в рамках ТФГ (кондуктивный механизм). В работе [19] по исследованию процессов горения гранулированных смесей $Ti + xC$ в потоке аргона рост скорости горения был объяснен в рамках ТФГ [20]. Проверим возможность аналогичного объяснения экспериментальных данных для смеси $Zr + 0.5C$ в спутном потоке аргона. В соответствии с ТФГ, зависимость скорости горения U_f от расхода газа можно представить в виде [19]

$$U_f = U_0 + c_g G_g / (c_s \rho_s), \quad (1)$$

где U_0 – скорость горения в отсутствие потока газа ($U_0 = 22$ мм/с), c_g – теплоемкость аргона, G_g – удельный массовый расход газа, c_s – теплоемкость исходной смеси, ρ_s – насыпная плотность исходной гранулированной шихты.

При расчетах использованы значения параметров $c_g = 520$ Дж/(кг К), $\rho_s = 1.6 \times 10^3$ кг/м³ (н.у.) Удельная теплоемкость смеси $Zr + 0.5C$ вычислена по удельной теплоемкости составляющих компонентов $c(C) = 720$ [21], $c(Zr) = 274$ Дж/(кг К) [22]; $c_s = 317$ Дж/(кг К). Значения G_g определяются по измеренному объемному расходу аргона Q

$$G_g = Q \rho_g / S, \quad (2)$$

где $\rho_g = 1.78$ кг/м³ – плотность аргона (н.у.), $S = 2$ см² – площадь сечения кварцевой трубки. Результаты вычислений U_f по формуле (1) (оценка сверху) показаны на рис. 3 (кривая 2). Видно, что в рамках ТФГ невозможно объяснить наблюдаемый рост скорости горения при $Q > 300$ л/ч. Поэтому для объяснения экспериментальных результатов при спутном потоке аргона с $Q > 300$ л/ч используем подход, основанный на конвективной модели горения [13].

Анализ экспериментальных результатов в рамках модели конвективного горения. Проверим, возможна ли в исследуемых смесях реализация конвективного режима горения. Необходимым

условием для этого является выполнение неравенства [13]

$$D/U \ll t_h(D), \quad (3)$$

где D/U – время прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы при скорости фронта U , $t_h(D)$ – время тепловой релаксации гранулы

$$t_h(D) = D^2 / 4a_c, \quad (4)$$

где a_c – коэффициент температуропроводности вещества гранул. Расчет по (4) для $D = 1.1$ мм, $a_c = 10^{-6}$ м²/с [23] дает $t_h = 0.3$ с, в то время как в потоке с 450 л/ч $D/U = 0.04$ с, при 1200 л/ч – 0.03 с и при 1650 л/ч – 0.02 с. Значит, для $Q > 300$ л/ч условие (3) выполняется и конвективный режим горения возможен. Для его реализации необходимо, чтобы скорость горения в конвективном режиме U_{conv} была больше, чем дают расчеты U_f по ТФГ при одинаковом расходе газа.

В стационарной волне конвективного горения имеет место следующее уравнение теплового баланса, связывающее скорость горения U_{conv} и удельный расход газа G_g [13]:

$$(T_g - T_{ig}) G_g c_g = (T_{ig} - T_0) U_{conv} \rho_s c_s 6H_0 / D, \quad (5)$$

где T_g – температура горячего газа; T_0 – начальная температура гранулированной смеси; T_{ig} – температура воспламенения; H_0 – глубина слоя, который необходимо довести до температуры воспламенения потоком горячего газа; $6H_0/D$ – доля прогретого объема сферической гранулы размером D . Значение H_0 находится по выражению

$$H_0 = a_c / U_{in}, \quad (6)$$

где U_{in} – скорость горения вещества внутри гранулы. После подстановки в (5) выражений для G_g и H_0 (2) и (6), получаем

$$(T_g - T_{ig}) Q \frac{c_g \rho_g}{S} = (T_{ig} - T_0) U_{conv} \rho_s c_s \frac{6a_c}{U_{in} D}.$$

Тогда выражение для U_{conv} имеет вид

$$U_{conv} = Q \frac{T_g - T_{ig} c_g \rho_g U_{in} D}{T_{ig} - T_0 \rho_s c_s 6a_c S}. \quad (7)$$

При расчете U_{conv} по (7) использованы следующие значения параметров: $T_g = 2400$ К (адиабатическая температура горения смеси), $T_0 = 300$ К. За T_{ig} принималась температура плавления циркония [20]: $T_{ig} = 2125$ К. Значения c_g , c_s , ρ_s , S те же, что при расчетах по формулам (1), (2).

Для определения U_{in} по методике работы [13] были проведены дополнительные эксперименты по горению смесей $Zr + 0.5C$ без потока газа из гранул двух фракций с $D = 0.6$ и 1.7 мм. Эксперименты показали, что ско-

рость горения U_0 не зависела от размера гранул и была равна 22 мм/с, как и для фракции гранул с $D = 1.1$ мм. Считая, что полное время сгорания гранулы D/U складывается из времени сгорания вещества гранулы D/U_{in} и времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} :

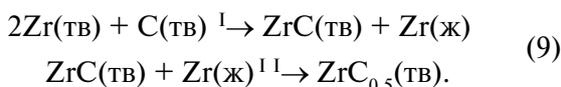
$$D/U = D/U_{in} + t_{ig},$$

получаем выражение, связывающее U_{in} и t_{ig} со скоростью горения гранулированной смеси U [13]:

$$U = U_{in}/(1 + U_{in}t_{ig}/D). \quad (8)$$

Из (8) следует, что для выполнения равенства скоростей горения при разном размере гранул второй член в круглых скобках должен равняться нулю, следовательно, $t_{ig} \approx 0$ с, а скорость горения вещества гранул $U_{in} = U = 22$ мм/с.

По-видимому, для данной гранулированной смеси реализуется такой механизм передачи горения между гранулами, когда расплав циркония перетекает из сгоревшей гранулы в несгоревшую и поджигает ее. В соответствии с [24] движущая сила растекания определяется разностью энергии адгезии, зависящей от теплового эффекта химической реакции, и когезии. Предположим, что при горении $Zr + 0.5C$ (по аналогии со смесью $Ti + 0.5C$ [10]) происходят последовательные превращения



В пользу предположения о таком стадийном превращении в волне горения свидетельствует значительная усадка сгоревших образцов в продольном направлении даже при небольшом перепаде давления аргона. Это указывает на низкую вязкость продуктов непосредственно после протекания реакции, т.е. на большое количество расплава.

В соответствии с (9), сразу после прохождения фронта горения по грануле реализуется только стадия I, поэтому существует достаточно жидкой фазы в виде расплава циркония, который в точках контакта может перетекать из сгоревшей гранулы в несгоревшую и, взаимодействуя с находящимся там углеродом, запускать фронт реакции. В соответствии с [24], движущую силу растекания обеспечивает экзотермическая реакция карбидообразования.

Зная U_{in} , можно по (7) рассчитать U_{conv} . Для самого большого расхода аргона, использованного в экспериментах, $Q = 1650$ л/ч, $U_{conv} = 2.5$ мм/с. Значение экспериментальной скорости горения для этого расхода аргона $U = 47$ мм/с более чем на порядок превышает полученную оценку, следовательно, расчеты по формуле (7) не объясня-

ют наблюдаемые скорости горения во всем диапазоне расходов газа.

Таким образом, экспериментальные значения скорости горения гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ в потоке аргона с $Q > 300$ л/ч не удается описать в рамках кондуктивного или конвективного механизма распространения плоско-го фронта волны горения в однородном потоке инертного газа.

Влияние усадки образца на процесс фильтрации газа и структуру волны горения

При изучении продуктов горения была обнаружена усадка образцов как по длине, так и по диаметру при расходах газа $Q > 300$ л/ч. Величина усадки по длине варьировалась от 15% до 35% от исходной длины образца и была пропорциональна величине расхода аргона. Анализ видеозаписей процесса горения показал, что усадка образцов по длине происходит за фронтом горения. Значение усадки по диаметру образцов в диапазоне расходов аргона $300 \leq Q \leq 1650$ было примерно одинаковым и составляло около 10%.

Локализация участка образца, где происходит падение давления. Считая, что усадка по диаметру происходит в процессе горения, можно предположить, что основная часть потока аргона будет фильтроваться через образовавшийся зазор между горячими продуктами синтеза и стенками кварцевой трубки (рис. 4), так как там образуется область с меньшим гидравлическим сопротивлением. Тогда перепад давления на сгоревшей части шихты должен быть незначительным. Для проверки этого предположения были определены перепады давления аргона на исходном ΔP и горящем ΔP_c образце при различных расходах газа.

В связи с наличием в реакторе фильтра 12, предохраняющего датчики от загрязнения (см. рис. 1), величина ΔP определялась в два

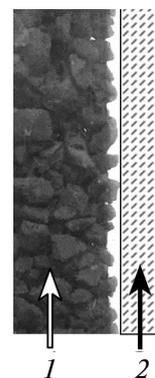


Рис. 4. Фотография гранулированной шихты на границе с кварцевой трубкой: 1 – гранулированная шихта с $D = 1.1$ мм, 2 – стенка кварцевой трубки.

этапа как разница в разности показаний датчиков 6 и 8 в потоке аргона с шихтой и без шихты. На первом шаге в экспериментальную установку помещалась кварцевая трубка с подложкой 12, но без шихты 11. Затем переключатель 9 переводился в положение II (подача Ar) и при значениях давления $P_1 \approx 1.5$ и 2 атм (датчик 6) фиксировались показания давления P_2 (датчик 8) и расхода газа Q (датчик 5). На следующем шаге кварцевая трубка снималась с установки, в нее насыпалась шихта с высотой засыпки 43 мм, после чего она устанавливалась обратно. Также проводился продув аргоном при давлениях $P_1 \approx 1.5$ и 2 атм. Перепад давления в исходной шихте ΔP , определенный как разница перепадов давления (значений $P_1 - P_2$) при наличии и в отсутствие шихты, не превышал 0.021 атм (таблица), что ниже точности используемых датчиков давления 0.03 атм. Это означает, что падение давления на исходной шихте крайне мало и в дальнейших расчетах им можно пренебречь.

Значения расхода и давления аргона в экспериментах по определению перепада давлений на гранулированной шихте

P_1 , атм	Условия	$P_1 - P_2$, атм	Q , л/ч
1.48	без шихты	0.178	753
	с шихтой	0.183	735
1.95	без шихты	0.357	1256
	с шихтой	0.378	1230

Оказалось, что в процессе горения перепад давлений на образце значительно увеличивается. На рис. 5 приведен экспериментально определенный диапазон изменения перепада давлений $\Delta P_c = (P_{c1} - P_{c2}) - (P_1 - P_2)$ на горящем образце при различных расходах аргона, где P_{c1} , P_{c2} – показания датчиков 6, 8 в процессе горения. Поскольку перепад давлений на исходной шихте фактически отсутствует, можно считать,

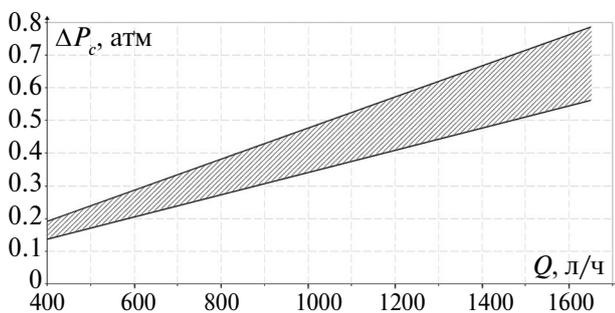


Рис. 5. Зависимость диапазона перепада давлений ΔP_c на горячих продуктах синтеза в процессе горения при различных расходах аргона.

что в процессе горения ΔP_c полностью локализован на сгоревшей и горящей частях шихты. Именно локализация такого значительного перепада давлений (до 0.7–0.8 атм) на горячих продуктах приводит к их усадке.

Если бы зазор между шихтой и стенками кварцевой трубки образовался в процессе горения, то в соответствии со сделанными выше предположениями перепад давления на сгоревшей части шихты должен быть незначительным. Однако эксперименты показали, что в процессе горения ΔP_c полностью локализован на сгоревшей и горящей частях шихты. Поэтому можно допустить, что зазор образуется после прохождения фронта горения. Следует учесть, что видеосъемка горения позволяет определить только скорость горения поверхностного слоя, но не дает ответа на вопрос, когда образуется зазор.

Для определения перепада давления на горящем образце при наличии зазора между образцом и кварцевой трубкой были дополнительно проведены эксперименты с гранулированной смесью $Zr + 0.5C$, помещенной во вставку из металлической сетки (см. рис. 26). Величина зазора между стенкой кварцевой трубки и шихтой была примерно 1.5 мм. Эксперименты проводились в спутном потоке аргона с расходом 1000 л/ч. Скорость горения составила 22 мм/с и была равна скорости горения в отсутствие потока газа, а перепад давлений аргона ΔP_c оказался равным 0.25 атм (ср. с данными таблицы). Таким образом, даже при наличии зазора между образцом и кварцевой трубкой в процессе горения фиксируется существенный перепад давлений.

Полученные результаты можно объяснить, учитывая особенности движения жидкости или газа в узком зазоре [25, 26]. Действительно, скорость движения газа v в узком зазоре описывается законом Дарси, т.е. пропорциональна градиенту давления

$$v = -(h^2/12\mu)(\partial p/\partial x). \quad (10)$$

Здесь v – скорость потока газа над поверхностью слоя порошка, h – половина толщины зазора, μ – динамическая вязкость, p – давление газа в зазоре, x – координата. Как следует из (10), при небольшой ширине зазора перепад давлений в горящем образце может быть значительным. Таким образом, можно сделать вывод, что образование зазора в процессе горения не противоречит наблюдаемому значительному перепаду давления на сгоревшей части шихты.

Механизм распространения волны горения с учетом неоднородности потока газа. Основываясь на полученных результатах, можно предложить следующий механизм распространения волны горения в гранулированных смесях $Zr + 0.5C$ в спутном потоке аргона. В исходной засыпке на

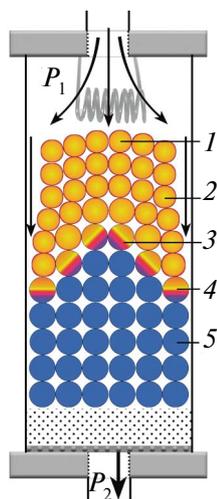


Рис. 6. Схематическое представление процесса горения гранулированных смесей в потоке аргона с образованием фингера: 1 – сгоревшие гранулы, 2 – сгоревшие гранулы в приповерхностном слое, 3 – горящие гранулы в центре образца, 4 – горящие гранулы в приповерхностном слое, 5 – исходная гранулированная смесь; стрелки – направление движения газа в реакторе.

границе между гранулированной шихтой и гладкой стенкой кварцевой трубки созданы более благоприятные условия для течения газа, чем в центре смеси (см. рис. 4), так как в приграничной зоне изменяется характер укладки гранул и могут образовываться небольшие пустоты.

После начала горения смеси в сгоревшей части шихты сильно возрастает сопротивление течению газа из-за усадки конденсированных продуктов. Следовательно, основной поток газа фильтруется вдоль стенок кварцевой трубки. В соответствии с ТФГ [27], это приводит к росту температуры и скорости горения гранул в приповерхностном слое и созданию градиента температур, направленного от края шихты к ее центру. Из-за наличия довольно большого количества жидкой фазы под действием сил поверхностного натяжения гранулы втягиваются в направлении более низкой температуры – к центру образца [28], что приводит к формированию зазора между шихтой и стенками кварцевой трубки и образованию так называемого фингера (рис. 6). Основываясь на вышесказанном, будем считать, что вдоль стенок кварцевой трубки распространяется видимый быстрый фронт горения, который инициирует реакцию в соседних слоях гранул и распространение фронта реакции к центру образца. Схематично процесс горения гранулированных смесей в потоке аргона на границе контакта шихты и кварцевой трубки представлен на рис. 6.

Ситуация, когда при спутной фильтрации газового компонента вместо плоского фронта возникают пальцеобразные структуры (fingering instabilities, фингеры), исследовалась теоретически и экспериментально в работах [29–31]. В [29] показано, что необходимым условием образования фингера является увеличение проницаемости продуктов взаимодействия окислителя, содержащегося в газе, с элементами пористой среды по сравнению с исходным пористым веществом. Расчеты, проведенные в [30], показали, что характеристики фингера, возникающего при потере устойчивости плоского фронта, значительно отличаются от предсказанных в [29]. Эксперименты по горению опилок в плоском канале в спутном потоке воздуха [31] показали, что при малой ширине канала фингер распространяется вдоль стенки, в противном случае «носик» фингера может двигаться вдоль осевой линии.

В настоящей работе удалось обнаружить образование фингера для гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ в потоке аргона, которое не анализировалось теоретически и не изучалось экспериментально. Главное отличие от полученных ранее результатов [29–31] состоит в том, что в экспериментах использовался инертный газ, а распространение фронта горения происходило за счет реакции $Zr-C$. Появление градиента температур, направленного от края шихты к ее центру, и соответствующего ему градиента сил поверхностного натяжения обеспечивает неоднородное изменение проницаемости пористой среды в ходе горения.

Расчет скорости и температуры горения с учетом неоднородности потока газа. Пусть в процессе горения весь поток аргона протекает через образовавшийся вдоль стенок кварцевой трубки зазор, тогда по формулам (1) и (8) можно оценить скорости горения при образовании фингера. В соответствии с результатами эксперимента зазор составляет примерно 10% от внутреннего диаметра трубки $D_q = 16$ мм, т.е. 0.8 мм (что близко к среднему размеру гранулы 1.1 мм), а площадь сечения зазора $S_x = 0.382$ см².

Для конвективного режима горения, используя значение S_x в (7) вместо S , даже при максимальном потоке газа 1650 л/ч получаем $U_{conv} = 13.2$ мм/с. Значит, эта модель не объясняет полученную в экспериментах скорость горения при данном расходе газа, равную 47 мм/с.

Для фильтрационного режима горения результаты расчета скорости горения по формулам (1), (2) с использованием значения S_x вместо S показаны на рис. 7. Расчеты проводились для спутного потока аргона с $Q > 300$ л/ч.

Таким образом, именно результаты расчетов по ТФГ (рис. 7, линия 2) позволяют объяснить

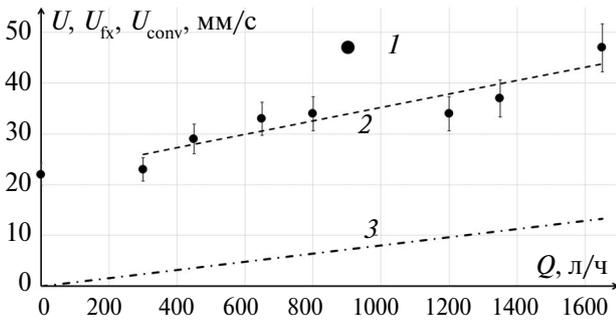


Рис. 7. Зависимость скорости горения гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ в потоке аргона от объемного расхода газа: 1 – эксперимент; 2, 3 – расчеты при фильтрации газа через зазор площадью S_x : 2 – по (1), (2); 3 – по (8).

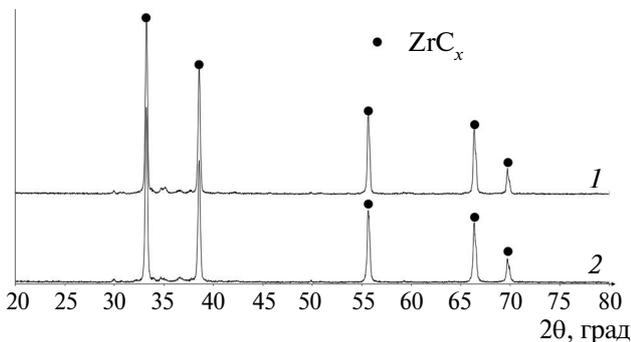


Рис. 8. Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ без потока газа (1) и в потоке аргона с 1000 л/ч (2).

экспериментальные данные и понять причину значительного роста скорости горения при увеличении расхода газа.

Согласно ТФГ, увеличение удельного расхода инертного газа через пористую среду приводит к росту не только скорости горения, но и температуры в зоне реакции T_f . Согласно [27], T_f определяется выражением (оценка сверху)

$$T_f = T_0 + \frac{q}{c_s} \left(1 - \frac{1}{U} \frac{c_g G_g}{\rho_s c_s} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где q – тепловой эффект реакции, U – экспериментальная скорость горения, T_0 – температура исходного вещества. Значения остальных параметров те же, что при расчетах по формулам (1), (2).

Адиабатическая температура горения смеси $Zr + 0.5C$ при $T_0 = 300$ К составляет ~ 2400 К. Следовательно, отношение $q/c_s = 2100$ К. Если весь поток газа идет через зазор, для расхода аргона 800 л/ч $U = 34$ мм/с (рис. 7), формула (11) дает $T_f = 3400$ К (оценка сверху), что на 1000 К

превышает температуру в отсутствие спутного потока газа.

Следовательно, при протекании аргона через зазор в поверхностном слое гранул достигается более высокая температура, чем в слоях, расположенных ближе к центру засыпки. Поэтому создается градиент температур в радиальном направлении, приводящий к градиенту поверхностного натяжения [28], который и обеспечивает втягивание поверхностного слоя гранул внутрь образца.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют непротиворечиво объяснить наблюдаемый рост скорости горения при увеличении расхода газа, что подтверждает предложенный механизм распространения фронта реакции.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов

Рентгенограммы продуктов горения приведены на рис. 8. Видно, что наличие или отсутствие потока аргона, неоднородности потока спутного газа, неустойчивости фронта горения и фингера не оказывают влияния на фазовый состав продуктов синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что примесное газовыделение не влияет на скорость горения гранулированных смесей $Zr + 0.5C$.

Определена зависимость скорости горения гранулированной смеси от расхода аргона.

Показано, что теория фильтрационного горения и модель конвективного горения гранулированной шихты для плоского фронта не описывают полученные экспериментальные данные.

Экспериментально измерена зависимость падения давления аргона на исходном и горящем образцах от расхода газа и показано, что в процессе горения изменение давления газа полностью локализовано на сгоревшей и горящей частях шихты даже при наличии зазора между образцом и стенками реактора (кварцевой трубки).

Экспериментально выявлен новый режим горения гранулированной смеси системы $Zr - 0.5C$ в потоке аргона, характеризующийся усадкой образца в продольном и поперечном направлениях.

Предложен механизм распространения волны горения в системе $Zr + 0.5C$ в потоке инертного газа, учитывающий неоднородность проницаемости гранулированной шихты и образование фингера в пристеночной области.

В рамках предложенного механизма экспериментальные скорости горения описываются теорией фильтрационного горения.

Исследование проводилось с использованием оборудования Распределенного центра пользователей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИСМПМ РАН (номер государственной регистрации 122032900050-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harrison R.W., Lee W.E. Processing and Properties of ZrC, ZrN, and ZrCN Ceramics: A Review // *Advances in Applied Ceramics*. 2016. V. 115. № 5. P. 294.
- Ul-Hamid A. Microstructure, Properties, and Applications of Zr–Carbide, Zr–Nitride, and Zr–Carbonitride Coatings – A Review // *Materials Advances*. 2020. V. 1. P. 1012.
- Mathur S., Altmayer J., Shen H. Nanostructured ZrO₂ and Zr–C–N Coatings from Chemical Vapor Deposition of Metal–Organic Precursors // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2004. Bd. 630. Hf. 12. S. 2042.
- Braic M., Braic V., Balaceanu M. et al. Structure and Properties of Zr/ZrCN Coatings Deposited by Cathodic Arc Method // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V. 126. № 3. P. 818.
- Harrison R., Ridd O., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Thermophysical Characterization of ZrC_xN_y Ceramics Fabricated via Carbothermic Reduction–Nitridation // *J. Nuclear Materials*. 2014. V. 454. № 1–3. P. 46.
- Clavería I., Lostalé A., Fernández A. et al. Enhancement of Tribological Behavior of Rolling Bearings by Applying a Multilayer ZrN/ZrCN Coating // *Coatings*. 2019. V. 9. № 7. P. 434.
- Frank F., Tkadletz M., Czettel C., Schalk N. Microstructure and Mechanical Properties of ZrN, ZrCN, and ZrC Coatings Grown by Chemical Vapor Deposition // *Coatings*. 2021. V. 11. № 5. P. 491.
- Касимцев А.В., Юдин С.Н., Шуйцев А.В. и др. О возможности синтеза карбонитрида циркония при температуре 1200°C // *Тенденции развития науки и образования*. 2017. Т. 31. № 1. С. 46.
- Fernandes J.C., Amaral P.M., Rosa L.G. et al. X-ray Diffraction Characterization of Carbide and Carbonitride of Ti and Zr Prepared Through Reaction between Metal Powders and Carbon Powders (Graphitic or Amorphous) in a Solar Furnace // *Int. J. Refractory Metals Hard Materials*. 1999. V. 17. № 6. P. 437.
- Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси Ti + 0.5C в потоке инертного газа // *Хим. физика*. 2013. Т. 32. № 6. С. 61.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. Фазовый состав и структура продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55. № 11. С. 1169.
- Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Abzalov N.I., Kovalev I.D., Lisina T.G., Zaitsev A.A. (Ti, Cr)C-based Cermets with Varied NiCr Binder Content via Elemental SHS for Perspective Cutting Tools // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 412.
- Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси Ti + C + xNi // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 3. С. 23.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г., Абзалов Н.И. Режимы горения гранулированной смеси Ti + C при различном содержании газифицирующейся добавки // *ФГВ*. 2021. Т. 57. № 3. С. 88.
- Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. Granulation as a Tool for Stabilization of SHS Reactions // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2017. V. 26. № 2. P. 134.
- Кочетов Н.А., Вадченко С.Г. Влияние времени механической активации смеси Ti + 2B на горение цилиндрических и ленточных образцов // *ФГВ*. 2015. Т. 51. № 4. С. 77.
- Сеплярский Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // *ДАН*. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г., Абзалов Н.И. Экспериментально-теоретическое определение коэффициента межфазового теплообмена при горении гранулированной СВС-смеси в потоке газа // *ТВТ*. 2022. Т. 60. № 1. С. 81.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов Ti + xC (x > 0.5) в спутном потоке газа // *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 9. С. 23.
- Рогачев А.М., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
- Шелудяк Ю.В., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: Спр. М.: НПО Информ ТЭИ, 1992.
- Ларионов Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985.
- Зенин А.А., Мерджанов А.Г., Нерсисян Г.А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // *ФГВ*. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
- Мерджанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Хусид Б.М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // *ФГВ*. 1990. Т. 26. № 1. С. 104.

25. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Дрофа, 2003.
26. *Костин С.В., Кришеник П.М., Шкадинский К.Г.* Экспериментальное исследование режима неоднородного фильтрационного горения // ФГВ. 2014. Т. 50. № 1. С. 49.
27. *Мержанов А.Г., Мукасян А.С., Постников С.В.* Гидравлический эффект в процессах безгазового горения // ДАН. 1995. Т. 343. № 3. Р. 340.
28. *Прокофьев В.Г., Смоляков В.К.* Термокапиллярная конвекция в волне безгазового горения // ФГВ. 2019. Т. 55. № 1. С. 100.
29. *Aldushin A.P., Matkowsky B.J.* Instabilities, Fingering and the Saffman–Taylor Problem in Filtration Combustion // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 133. № 4. P. 293.
30. *Алдушин А.П., Ивлева Т.П.* Моделирование гидродинамической неустойчивости фильтрационного режима распространения фронта горения в пористой среде // ФГВ. 2015. Т. 51. № 1. С. 125.
31. *Алдушин А.П., Браверман Б.Ш.* Проблема Саффмана–Тэйлора в фильтрационном горении // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 47.

УДК 621.45.022: 544.015.4

ТЕСТИРОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МОДЕЛЕЙ СУРРОГАТОВ АВИАЦИОННЫХ ТОПЛИВ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ФРАКЦИОННОЙ РАЗГОНКЕ

© 2024 г. А. М. Савельев*, В. А. Савельева, С. А. Торохов, С. А. Щепин

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, г. Москва, Россия

* E-mail: amsavelev@ciam.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

В работе предложена математическая модель фракционной разгонки суррогатов авиационных углеводородных топлив, базирующаяся на кубическом уравнении состояния Пенга–Робинсона. С применением разработанной модели выполнено моделирование фракционной разгонки современных суррогатов авиационных коммерческих нефтяных и альтернативных топлив, предложенных в литературе. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными по фракционной разгонке авиационных топлив. Выделены суррогаты, в наибольшей степени соответствующие экспериментальным данным.

DOI: 10.31857/S0040364424040139

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные затраты гражданской авиации, как и других видов транспорта, определяются, главным образом, затратами на топливо, поэтому повышение топливной эффективности воздушных судов всегда рассматривалось как одно из наиболее приоритетных направлений развития авиационной техники гражданского назначения. В последние годы необходимость повышения топливной эффективности диктуется не только соображениями конкурентоспособности, но и теми тенденциями, которые сформировались в природоохранной деятельности в связи с потребностями декарбонизации воздушного транспорта. В качестве одного из механизмов декарбонизации, наряду с применением углероднейтральных альтернативных топлив, рассматривается сокращение объемов потребляемого топлива за счет совершенствования авиационных технологий, улучшения системы организации воздушного движения и опережающего развития инфраструктуры [1, 2]. Применительно к традиционным газотурбинным двигателям (ГТД) на углеводородных топливах совершенствование авиационных технологий позволит, как ожи-

дается, поднять степень сжатия в рабочем цикле ГТД до 50–80 и достичь температур газа перед турбиной выше 2000 К. Это обеспечит при одновременном повышении степени двухконтурности ГТД уменьшение удельного расхода топлива приблизительно на 15–30% [3, 4]. Безусловно, разработка авиационных ГТД с подобным уровнем параметров рабочего цикла является весьма сложной не только инженерной, но и научно-технической задачей. Ее решение потребует с высокой степенью вероятности и совершенствования технологий малоэмиссионного сжигания топлива, так как с увеличением температуры выше 1900 К в продуктах горения начинается экспоненциальный рост концентрации окислов азота [5]. Следует отметить, что в авиационном газотурбинном двигателе-демонстраторе UltraFan компании Rolls-Royce с температурой газов перед турбиной выше 2000 К, который в настоящее время проходит всесторонние испытания, применена усовершенствованная технология малоэмиссионного сжигания топлива ALECSys (advanced low emissions combustion system), позволившая, несмотря на увеличенную температуру газа перед турбиной, сократить эмиссию NO_x на 40% по сравнению с ГТД Trent 700 [6].

Развитие технологий малоэмиссионного сжигания топлива актуально и для ГТД силовых установок сверхзвуковых гражданских самолетов (СГС). Учитывая особую опасность окислов азота для озонового слоя, перспективные планы развития авиационной техники, принятые в ведущих промышленно-развитых странах, предусматривают жесткие ограничения на эмиссию NO_x при крейсерском режиме. Так в стратегическом плане реализации НАСА для СГС бизнес-класса, которые планируются к вводу в эксплуатацию до 2035 г., установлена норма эмиссии NO_x при крейсерском режиме 10 г на 1 кг топлива [7]. Для СГС, которые будут вводиться в эксплуатацию после 2035 г., норма эмиссии снижена до 5 г на 1 кг топлива [7]. Необходимо также учитывать, что самолеты сверхзвуковой гражданской авиации должны соответствовать нормам ИКАО по выбросам вредных веществ в стандартном сверхзвуковом взлетно-посадочном цикле [8]. Причем ограничение эмиссии NO_x при крейсерском режиме и выполнение норм ИКАО на выбросы NO_x в стандартном взлетно-посадочном цикле может вызвать трудности, как это следует, например, из результатов расчетного анализа характеристик СГС бизнес-класса, выполненного в Технологическом институте Джорджии (США) по заданию фонда AIAA [9].

При отработке новых технических решений в области малоэмиссионного сжигания топлива в настоящее время широко применяются цифровые эксперименты или имитационное моделирование [10]. Опыт показывает, что организация эффективного малоэмиссионного сжигания всегда связана с анализом большого числа различных вариантов конструкций элементов горелочных устройств, включая проведение соответствующих стендовых испытаний. Результаты имитационного моделирования дают возможность еще до проведения стендовых испытаний получить представление об эффективности выбранного варианта конструкции горелочного устройства, что значительно сокращает и время, и затраты. Например, в работах компании General electric по совершенствованию технологии малоэмиссионного сжигания топлива в камерах сгорания типа TAPS путем увеличения доли воздуха, проходящего через фронтное устройство, стендовым испытаниям экспериментальной секции камеры сгорания предшествовало всестороннее имитационное моделирование, результаты которого позволили выбрать оптимальные варианты конструкции завихрителя воздуха и топливного инжектора основной ступени камеры сгорания [11].

Центральным элементом цифровых моделей рабочего процесса в камерах сгорания ГТД явля-

ется суррогат авиационного топлива — углеводородная композиция, имитирующая те или иные физико-химические свойства авиационного топлива. Однокомпонентные или двухкомпонентные суррогаты первых поколений были ориентированы главным образом на описание времени задержки воспламенения и скорости ламинарного пламени в газообразных топливовоздушных смесях [12–15]. К новому поколению суррогатов предъявляются повышенные требования по соответствию физико-химическим свойствам авиационных коммерческих топлив. Современные суррогаты должны включать в себя углеводороды основных классов, характерных для реактивного топлива, и воспроизводить с достаточной степенью точности ряд базовых характеристик топлива, среди которых обычно выделяются отношение $[\text{H}]/[\text{C}]$, молекулярная масса, цетановое число и пороговый индекс сажеобразования [16–22]. Важнейшей среди перечисленных характеристик является отношение $[\text{H}]/[\text{C}]$. Оно определяет, с одной стороны, эмиссию CO_2 , которая начиная с 2017 г. нормируется ИКАО [23], а с другой — адиабатическую температуру продуктов сгорания¹ [21] — характеристику горения, в значительной степени влияющую на образование NO_x . Поэтому при разработке суррогатов стремятся, чтобы величина $[\text{H}]/[\text{C}]$ была близка к тем значениям, которые характерны для реальных топлив.

К настоящему времени понятие суррогата приобрело более широкий смысл и подразумевает модельные композиции, которые воспроизводят не только характеристики горения, но и другие химические свойства, а также физические характеристики реальных топлив. Для задач имитационного моделирования малоэмиссионного горения в перспективных камерах сгорания ГТД интерес представляют в первую очередь комплексные суррогаты — суррогаты, воспроизводящие как характеристики горения, так и некоторые физические свойства авиационных топлив. Среди последних особое значение разработчиками суррогатов придается описанию дистилляционной кривой авиационного топлива. Связано это с тем, что дистилляционная кривая рассматривается как комплексный показатель летучести топлива [18, 21, 24]. Как известно, испарение капель распыленного топлива определяется двумя основными факторами: летучестью топлива, от которой зависит концентрация и газовый состав паров над поверхностью капли, и переносом паров от поверхности капли в межкапельный объем или к фронту пламени, если реализуется режим парофазного горения капель и вокруг капель

¹ При заданной величине энтальпии топлива.

формируется фронт пламени². Таким образом, скорость испарения распыленного топлива, состав топливовоздушной смеси, формирующейся в межкапельном объеме, а также скорость парового горения капель в значительной мере зависят от летучести. При организации малоэмиссионного сжигания важно не допустить воспламенения топливных паров в межкапельном объеме, где соотношение воздух/топливо близко к стехиометрическому, поскольку при горении стехиометрической смеси образование окислов азота происходит с большими скоростями. В литературе предлагаются специализированные суррогаты, предназначенные для описания летучести авиационных топлив. Эти суррогаты хорошо воспроизводят дистилляционную кривую, однако они, как правило, громоздки. Например, суррогат, предложенный в [24], состоит из 24 компонентов. Суррогаты подобной размерности проблематично использовать в цифровых экспериментах с камерами сгорания, в которых, помимо подготовки топливовоздушных смесей, моделируется и горение. Опыт имитационного моделирования показывает, что число компонентов в суррогате целесообразно ограничить до 4–6 [25]. В противном случае проведение численных экспериментов связано с чрезвычайно высокими вычислительными затратами.

Разработка суррогатов актуальна и для синтетических устойчивых³ авиационных топлив (САТ), применение которых рассматривается в качестве основного механизма декарбонизации авиации [26]. В настоящее время доля САТ в общем мировом объеме топлива, потребляемого коммерческой авиацией, остается незначительной. Однако, как ожидается, уже в ближайшем будущем доля САТ в общем мировом объеме потребления авиатоплива будет быстро возрастать. В октябре 2021 г. на 77-й ассамблее Международной ассоциации воздушного транспорта ведущие мировые авиакомпании дали прогнозы по использованию САТ: 2% от мировой потребности в авиатопливе в 2025 г., 5.2% в 2030, 60% к середине 21-го века [27]. Данный прогноз во многом основывается на том, что замещение традиционных нефтяных топлив альтернативными топливами будет регулироваться административными мерами и поддерживаться соответствующими законодательными инициативами. Так, ставки компенсационных платежей по процедуре CORSIA⁴ предполагается определять с уче-

том использования эксплуатантами воздушных судов синтетических топлив [28]. Причем чем больше доля потребляемого авиаперевозчиком низкоуглеродного синтетического топлива и чем меньше показатель эмиссии CO₂ топлива с учетом оценки его полного жизненного цикла, тем меньше размер компенсационных обязательств [28, 29]. В настоящее время синтетические топлива применяются в смесях с традиционными нефтяными топливами. Однако достигнуть углеродной нейтральности воздушного транспорта, смешивая САТ с нефтяными топливами, нельзя, поэтому такое смешение рассматривается лишь как промежуточный шаг в декарбонизации авиации. Достижение углеродной нейтральности воздушного транспорта связывается с использованием 100% углерод-нейтральных САТ. Поэтому в последнее время активно ведутся работы по адаптации авиационных ГТД к использованию 100% САТ-топлив. В первой половине 2023 г. ведущими производителями авиационных газотурбинных двигателей были проведены испытания ГТД на 100%-ных САТ-топливах [26], а в конце 2023 г. состоялся первый трансатлантический перелет авиалайнера B-787 компании Virgin Atlantic на 100%-ном САТ-топливе, изготовленном из растительного сырья. Необходимость адаптации ГТД к использованию 100%-ного САТ-топлива обусловлена в первую очередь проблемой негативного воздействия САТ на уплотнения, герметики и эластомеры [26]. Кроме того, САТ-топлива могут отличаться от традиционных нефтяных топлив и по характеристикам горения, что важно учитывать при таких режимах работы ГТД, как, например, высотный запуск [26]. Поэтому характеристики горения САТ всесторонне исследуются и изучаются, в частности, в рамках национальной программы США по исследованию и совершенствованию углеводородных реактивных топлив NJFCP [30]. Составной частью данных исследований является разработка суррогатов САТ-топлив и кинетических моделей их воспламенения и горения в смесях с воздухом [30].

Теоретические основы расчета дистилляции авиационных и других углеводородных топлив были развиты в работах исследователей из Национального института стандартов и технологий (NIST) [31–34]. В этих работах дистилляция рассматривалась как ступенчатый процесс отбора пара от топлива, которое подвергается ступенчатому подогреву. При этом предполагалось, что система пар–жидкость в течение всего процесса находится в состоянии парожидкостного равновесия. Каждая порция пара конденсируется и целиком поступает в дистиллят, т.е. обратный поток пара к топливу отсутствует. Для рас-

² При высокой относительной скорости фронт пламени может сноситься вслед за каплей.

³ Отвечающих тренду на устойчивое развитие.

⁴ Программа компенсации и сокращения выбросов диоксида углерода для международной авиации.

чета термодинамических свойств паровой и жидкой фаз в [31–34] привлекалось уравнение состояния Спана–Вагнера, которое относится к уравнениям состояния на основе энергии Гельмгольца [31]. В [35] была создана методика подбора компонентного составов суррогатов, базирующая на регрессионном анализе, с помощью которой были разработаны многокомпонентные суррогаты, описывающие дистилляционную кривую САТ-топлив с ошибкой не больше 0.1%. К сожалению, уравнения состояния, построенные с использованием формализма на основе энергии Гельмгольца, требуют большого числа различных констант, характеризующих свойства индивидуальных компонентов, что затрудняет применение данной модели для расчета дистилляционных кривых. В то же время при использовании кубических уравнений состояния требуются только данные о критической точке, факторе ацентричности компонентов и коэффициентах парного взаимодействия. В связи с этим, хотя кубические уравнения и считаются менее точными⁵, они, тем не менее, применяются для расчета дистилляции топлив (см., например, [37, 38]). Следует отметить, что и в [35], наряду с уравнением состояния Спана–Вагнера, применялось кубическое уравнение ввиду недостатка данных для отдельных компонентов. Наиболее широкое применение в задачах моделирования углеводородных систем в настоящее время находит кубическое уравнение состояния Пенга–Робинсона [39]. Именно это уравнение, а также его модификации являются базовыми в таких программных пакетах, как Aspen HYSYS, DWSIM [40, 41] или UniSim Design компании Honeywell [42]. Цель настоящей работы – моделирование фракционной разгонки суррогатов нового поколения авиационных коммерческих топлив типа Jet A с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона и сопоставление полученных результатов с данными экспериментов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИСТИЛЛЯЦИИ АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА

В соответствии с процедурой стандарта ASTM D86 разгонка авиационного топлива и других нефтепродуктов осуществляется путем нагрева образца определенного объема при атмосферном давлении в колбе с образованием паров, последующей конденсацией паров в трубке-конденсаторе и отводом жидкофазного дистиллята в мерную емкость [43]. По мере разгонки строится кривая дистилляции – зависи-

мость температуры образца в колбе от объемного процента дистиллята. В теоретических моделях дистилляции авиационного топлива процесс разгонки, следуя работам [31–34], рассматривается как ступенчатый, состоящий из последовательности одинаковых элементарных шагов. На каждом элементарном шаге из системы, находящейся в точке начала кипения, отбирается определенный объем паровой фазы. После чего определяется новый состав образца в колбе и осуществляется его подогрев до температуры кипения, отвечающей новому составу образца, обогащенному более тяжелыми компонентами. В настоящем исследовании применен похожий алгоритм, отличающийся от описанного тем, что в нем на каждом шаге отбору пара предшествует небольшое повышение температуры⁶. Такой алгоритм, во-первых, соответствует реальной картине дистилляции – образование паров всегда происходит в результате нагрева, а не наоборот. Во-вторых, в таком алгоритме естественным образом решается вопрос о количестве отбираемого пара, поскольку в состоянии парожидкостного равновесия заданной температуре сырья соответствует строго определенное количество паров. Данный подход приводит к системе дифференциальных уравнений первого порядка для числа моль i -го компонента в дистилляте, которое рассматривается как функция от температуры нагрева образца (см. Приложение 1):

$$\frac{dn_{v,i}}{dT} = (Vy_i)'_+ \sum_{j=1}^M (n_j(T_b) - n_{v,j}(T)). \quad (1)$$

Здесь M – число индивидуальных компонентов в образце, $n_{v,i}$ – число моль i -го компонента в дистилляте при температуре образца T , $n_{v,j}$ – число моль j -го компонента в дистилляте при температуре образца T , n_j – число моль j -го компонента в образце при температуре T , T_b – температура начала кипения образца исходного состава, y_i – мольная концентрация i -го компонента в паровой фазе, V – мольная концентрация паров, $(Vy_i)'_+$ – производная справа от произведения Vy_i по температуре для образца заданного состава при температуре начала его кипения. Система из M уравнений (1) для всех компонентов смеси является замкнутой, и для нее может быть решена задача с начальными условиями

$$n_{v,i}(T_b) = 0, \quad i = 1 - M.$$

Система (1) может быть решена только численно, поскольку определение характеристик состояния паровой фазы на каждом элементарном шаге требует решения задачи о паро-

⁵ Обсуждение этого вопроса можно найти в [36].

⁶ Алгоритм данного типа был применен в [44] для расчета дистилляции бензинов.

жидкостном равновесии в многокомпонентной углеводородной системе. Аппроксимируя производные в (1) конечными разностями «вперед», получаем систему алгебраических уравнений для расчета $n_{v,i}$:

$$n_{v,i}(T + \Delta T) = n_{v,i}(T) + (y_i(T + \Delta T)V(T + \Delta T) - y_i(T)V(T)) \sum_{j=1}^M (n_j(T_b) - n_{v,j}(T)). \quad (2)$$

Перед нагревом системы до температуры $T + \Delta T$ она находится в точке начала кипения, отвечающей текущему составу образца, и поэтому не содержит паров (см. Приложение 1). Следовательно, $V(T) = 0$ и уравнение (2) упрощается:

$$n_{v,i}(T + \Delta T) = n_{v,i}(T) + y_i(T + \Delta T)V(T + \Delta T) \sum_{j=1}^M (n_j(T_b) - n_{v,j}(T)). \quad (3)$$

Алгоритм расчета дистилляции, базирующийся на формуле (3), состоит из последовательности шагов, на каждом из которых температура системы повышается на ΔT . На отдельно взятом шаге определяется состав и мольная доля паров путем решения задачи о парожидкостном равновесии при температуре $T + \Delta T$. После этого по формуле (3) рассчитываются числа моль компонентов в дистилляте. Зная состав дистиллята в молях, легко найти текущий объем дистиллята через парциальные мольные объемы компонентов. Процесс продолжается до тех пор, пока неравенство $n_{v,i} < n_i(T_b)$ справедливо хотя бы для одного из компонентов. Начальная температура образца принимается равной T_b .

Рассмотренный алгоритм предусматривает решение задачи о парожидкостном равновесии на каждом элементарном шаге. К настоящему времени литература по проблемам расчета равновесий в многофазных реагирующих и инертных средах насчитывает уже несколько сотен или даже тысяч наименований. Такой интерес к проблемам расчета равновесий в многофазных средах объясняется тем, что моделирование многих процессов нефтегазопереработки связано с решением задачи о парожидкостном равновесии в разных ее вариантах. Для систем, которые описываются аналитическими уравнениями состояния, такими как, например, уравнение Пенга–Робинсона или уравнение Редлиха–Квонга, известно несколько методов расчета парожидкостного равновесия. Основные среди них – это методы вложенных циклов, минимизации энергии Гиббса, Ньютона [45–50]. В настоящей работе для моделирования дистилляции авиационного топлива использовалась комбинация методов вложенных циклов и метода Ньютона.

Равновесное состояние химически нейтральной газожидкостной смеси из M индивидуальных веществ при заданных температуре T и давлении P описывается мольными концентрациями компонентов в паровой фазе y_i , $i = 1 - M$, мольными концентрациями компонентов в жидкой фазе x_i , мольной концентрацией паров в системе V и мольной концентрацией жидкой фазы L . Значения перечисленных физических величин в состоянии равновесия определяются из решения системы алгебраических уравнений размерности $2M + 2$, выражающих равенство фугитивностей компонентов в паровой и жидкой фазах и баланс количества вещества [47]

$$\begin{cases} f_{i,V} = f_{i,L}, \quad i = 1 - M; \\ y_i V + x_i L = z_i, \quad i = 1 - M; \\ \sum_{i=1}^M y_i - 1 = 0; \\ L + V = 1. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь $f_{i,V}$, $f_{i,L}$ – фугитивности i -го компонента в паровой и жидкой фазах; z_i – мольная концентрация i -го компонента в системе.

В методе вложенных циклов система (4) преобразуется к виду

$$\begin{cases} x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)}, \\ y_i = x_i K_i, \\ \sum_{i=1}^M \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь K_i – константа равновесия i -го компонента, которая определяется как отношение коэффициентов фугитивностей i -го компонента в жидкой и паровой фазах [47]

$$K_i(T, P, \mathbf{y}, \mathbf{x}) = \frac{\phi_{i,L}(T, P, \mathbf{x})}{\phi_{i,V}(T, P, \mathbf{y})}, \quad (6)$$

где $\phi_{i,L}$, $\phi_{i,V}$ – коэффициенты фугитивности i -го компонента в жидкой и паровой фазах.

Решение системы нелинейных уравнений (5) методом вложенных циклов осуществляется следующим образом. Выбирается начальное приближение к константам K_i и итерационно решается третье уравнение системы (5) относительно мольной концентрации паровой фазы. Данное уравнение, получившее название уравнения Речфорда–Райса, обычно решается методом Ньютона с применением специальных методов локализации корня ввиду разрыва функции Речфорда–Райса в точках $-1/(K_i - 1)$. Затем с помощью первых двух уравнений системы (5) уточняется состав паровой и жидкой фаз, вычисляются факторы сжимаемости паровой и

жидкой фаз, определяются новые значения коэффициентов фугитивности и проверяется критерий останова [47]:

$$\sum_{i=1}^M \left(\frac{y_i \phi_{i,L}}{x_i \phi_{i,V}} - 1 \right)^2 < \varepsilon,$$

где $\varepsilon = 10^{-13}$ – допустимая невязка. Если критерий останова выполнен, то итерационный процесс завершается, иначе уточняются константы равновесия K_i по формуле (6) и выполняется следующая итерация. Алгоритм метода включает в себя два итерационных процесса, вложенных друг в друга: во внутреннем решается уравнение Речфорда–Райса, во внешнем уточняется состав паровой и жидкой фаз.

Для расчета коэффициентов фугитивности компонентов требуются факторы сжимаемости фаз $Z = Pv/R_0T$, где v – мольный объем. Факторы сжимаемости паровой Z_V и жидкой Z_L фаз определяются по уравнению состояния Пенга–Робинсона для смеси [39]

$$P = \frac{R_0T}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (7)$$

с учетом правил смешивания Ван-дер-Ваальса для паровой фазы

$$b = \sum_i y_i b_i,$$

$$a\alpha = \sum_j \sum_i y_j y_i (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ji})$$

и для жидкой фазы

$$b = \sum_i x_i b_i,$$

$$a\alpha = \sum_j \sum_i x_j x_i (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ji}).$$

Здесь k_{ij} – коэффициент парного взаимодействия компонентов i и j , а коэффициенты a_i , b_i , α_i определяются формулами [39, 47]

$$a_i = \frac{\Omega_a R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}}, \quad b_i = \frac{\Omega_b R T_{c,i}}{P_{c,i}},$$

$$\alpha_i = \left(1 + \kappa_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right)^2,$$

$$\Omega_a = 0.457235, \quad \Omega_b = 0.077796,$$

$$\kappa_i = 0.37464 + 1.54266\omega_i - 0.26992\omega_i^2,$$

где $P_{c,i}$ – критическое давление i -го компонента, $T_{c,i}$ – критическая температура i -го компонента, ω_i – фактор ацентричности Питцера.

Коэффициенты фугитивности i -го компонента в паровой и жидкой фазах рассчитываются по формулам [39, 47]

$$\ln \phi_{i,V} = -\ln(Z_V - B) + \frac{b_i}{b} (Z_V - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_j y_j a_{ij}}{a\alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z_V + (1 + \sqrt{2})B}{Z_V + (1 - \sqrt{2})B} \right), \quad (8)$$

$$\ln \phi_{i,L} = -\ln(Z_L - B) + \frac{b_i}{b} (Z_L - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a\alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z_L + (1 + \sqrt{2})B}{Z_L + (1 - \sqrt{2})B} \right), \quad (9)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT},$$

$$a_{ij} = (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ji}).$$

Следует отметить, что в литературе по вопросам парожидкостного равновесия весьма проблематично найти вывод формул (8) и (9) для коэффициентов фугитивности. Авторы уравнения состояния (7) – Д. Пенг и Д. Робинсон – в своей работе [39] приводят формулы (8), (9) в конечном виде, но не поясняют, как именно эти формулы были получены. В настоящей работе формулы (8) и (9) получены на основании изотермических поправок к энергии Гельмгольца. Соответствующие выкладки приведены в Приложении 2.

Метод вложенных циклов сравнительно прост, но в нем не гарантируется сходимость ни внутренних, ни внешних итераций. Опыт расчетов показал, что при моделировании дистилляции авиационного топлива сходимость метода вложенных циклов может быть затруднена при высоких температурах, когда в образце остаются компоненты с малой летучестью. В ряде случаев метод вложенных циклов просто расходился. В связи с этим дополнительно к методу вложенных циклов для расчетов парожидкостного равновесия привлекался метод Ньютона. При расчете парожидкостного равновесия методом Ньютона система (4) заменяется эквивалентной системой уравнений [48]

$$\ln f_{i,L}(y_1, \dots, y_{k-1}, y_{k+1}, \dots, y_M, V) - \ln f_{i,V}(y_1, \dots, y_{k-1}, y_{k+1}, \dots, y_M, V) = 0$$

относительно M неизвестных: V , y_i , $i = 1 - M$, $i \neq k$. Мольные концентрации компонентов в жидкой фазе, от которых зависят фугитивности $f_{i,L}$, мольная концентрация k -го компонента в паровой фазе y_k и мольная концентрация жидкой фазы L исключаются из числа неизвестных и вычисляются на каждой ньютоновской итерации по формулам [48]

$$y_k = 1 - \sum_{i=1, i \neq k}^M y_i, \quad L = 1 - V,$$

$$z_k - V + V \sum_{i=1, i \neq k}^M y_i$$

$$x_k = \frac{L}{L}, \quad x_i = \frac{z_i - y_i V}{L},$$

$$i = 1 - M, \quad i \neq k.$$

Номер компонента k , мольная концентрация которого в паровой фазе исключается из числа независимых переменных, в настоящей модели определяется как номер компонента с наибольшей мольной концентрацией в системе: $k = j$, $z_j = \max(z_1, z_2, \dots, z_M)$.

Естественно, сходимость метода Ньютона, как и метода вложенных циклов, не гарантирована, однако существуют глобально сходящиеся модификации метода Ньютона, которые позволяют значительно расширить область сходимости метода Ньютона. Здесь использовался глобально сходящийся квазиньютоновский метод доверительной области [51], в котором решение системы нелинейных уравнений $F(\mathbf{x}) = 0$, (F – вектор-функция) сводится к задаче о безусловной минимизации для скалярной функции $G(\mathbf{x}) = F^T(\mathbf{x})F(\mathbf{x})$. В отличие от большинства других глобально сходящихся методов, таких, например, как метод линейного поиска, в которых поиск решения на новой итерации осуществляется строго вдоль ньютоновского направления⁷, в методе доверительной области на каждой итерации решается задача о минимизации квадратичной локальной модели функции в пределах доверительной области радиусом δ , причем радиус доверительной области на каждой итерации не превышает длину ньютоновского шага [51]. Направление спуска на итерации, найденное из условия минимизации квадратичной локальной модели функции, может не совпадать с ньютоновским. Начальный размер доверительной области δ выбирается равным расстоянию от начального приближения к точке Коши, которая определяется как точка минимума квадратичной модели на первой итерации [51]. На последующих итерациях размер доверительной области увеличивается, если функция $G(\mathbf{x})$ уменьшается, стремясь вблизи решения к ньютоновскому шагу. Известно два основных подхода, реализующих эту стратегию: 1) «криволинейный шаг» и 2) «шаг с двойным изломом» [51]. В настоящей работе использовался второй подход. Данный глобально сходящийся квазиньютоновский метод ранее был с успехом применен при разработке в ЦИАМ программного обеспече-

ния СНЕМИХ, предназначенного для моделирования химических равновесий в сложных реагирующих многофазных системах, аналогичного известным компьютерным программам АСТРА и ТЕРРА. Подробное описание метода доверительной области, включая библиотеку алгоритмов, можно найти в [51].

Для расчета кривой дистилляции по описанной методике необходимо знать температуру T_b начала кипения исходной смеси. Алгоритм расчета этой температуры схож с алгоритмом вложенных циклов за тем исключением, что состав жидкой фазы в нем известен и отсутствует внутренний цикл, связанный с решением уравнения Рэчфорда–Райса. На каждой итерации уточняются состав паровой фазы и температура системы [47].

Отдельной самостоятельной проблемой при расчетах парожидкостных равновесий является выбор коэффициентов парного взаимодействия k_{ij} . Основным источником данных о величине этих коэффициентов являются результаты обработки экспериментальных данных о фазовых диаграммах соответствующих бинарных систем. Однако таким путем удается определить коэффициенты k_{ij} лишь для ограниченного числа пар компонентов. В связи с этим в практических расчетах используются эмпирические корреляции для k_{ij} . В настоящей работе для пар неполярных углеводородов применялась корреляция Праусница [53], для остальных пар использовались корреляции [54], в которых k_{ij} для углеводородов разных типов связывается с критическими мольными объемами углеводородов и фактором ацентричности их молекул. Эти корреляции используются и в базе данных NIST Refprop. Кроме того, источником данных о коэффициентах k_{ij} и теплотических свойствах отдельных компонентов в настоящей работе были и базы данных программного обеспечения (ПО) DWSIM [41], и Aspen HYSYS [40].

ТЕСТИРОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДИСТИЛЛЯЦИИ АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА

Описанные выше алгоритмы реализованы в виде расчетного модуля VLEsolve в системе компьютерной математики Maple. Данный модуль, помимо процедуры расчета дистилляционной кривой, содержит встроенную базу термодинамических данных и набор функций и процедур для расчета парожидкостных равновесий в многокомпонентных системах, в том числе процедуры решения задачи VLE методом вложенных циклов и глобально сходящимся квазиньютоновским методом доверительной области, процедуру анализа термодинамической стабильно-

⁷ Методы такого типа применяются, например, при моделировании химических равновесий [52].

сти двухфазного состояния, а также расчет давления и температуры начала кипения.

Для верификации модуля привлекалось ПО DWSIM [41]. Поскольку ядром описанного выше алгоритма является решение VLE-задачи, прежде всего тестировалась корректность решения именно этой задачи. Было выполнено более сотни расчетов парожидкостного равновесия в различных углеводородных системах, результаты которых сопоставлялись с DWSIM. Учитывая, что результаты расчетов парожидкостных равновесий весьма чувствительны к величине коэффициентов парного взаимодействия, при сопоставлении с DWSIM все коэффициенты парного взаимодействия заимствовались из базы данных ПО DWSIM. Решения задачи VLE, полученные с помощью модуля VLEsolve, оказались весьма близкими к решениям ПО DWSIM⁸. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчета парожидкостного равновесия при частичном ожигении природного газа Вуктыльского нефтегазоконденсатного месторождения при температуре -50°C и давлении 60 атм. Еще один пример приведен в табл. 2, в которой показаны результаты расчета парожидкостного равновесия при частичном ожигении сланцевого газа, полученного на месторождении Antrim в штате Мичиган (США) при температуре -98°C и давлении 40 атм. Состав газа: $\text{CH}_4 - 57.3\%$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 4.9\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 - 1.9\%$, $\text{CO}_2 - 0\%$, $\text{N}_2 - 35.9\%$ [55]. Можно видеть, что для сланцевого газа характерно высокое содержание азота. Из-за этого ожигение данных газов требует более глубокого охлаждения по сравнению с обычным природным газом.

Важной частью алгоритма является также расчет линии кипения углеводородного сырья. В табл. 3 приведены результаты расчета температур начала кипения природного газа Вуктыльского месторождения с помощью модуля VLEsolve и ПО DWSIM. Видно, что результаты расчетов хорошо согласуются. На рис. 1 показана полученная экспериментально в [56] зависимость давления начала кипения от температуры для природного газа следующего состава: $\text{CH}_4 - 82.86\%$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 4.01\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 - 1.74\%$, $n\text{C}_4\text{H}_{10} - 0.55\%$, $i\text{C}_4\text{H}_{10} - 0.30\%$, $n\text{C}_5\text{H}_{12} - 0.19\%$, $i\text{C}_5\text{H}_{12} - 0.10\%$, $\text{CO}_2 - 1.32\%$, $\text{N}_2 - 8.84\%$. Расчет, как можно видеть, неплохо воспроизводит результаты эксперимента. На рис. 2 приведена зависимость температуры начала кипения бинарной смеси n -декан ($n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) + тетрадекан ($n\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) от массовой концентрации тетрадекана при давлении 83 кПа из [36]. Модель дает очень близкие к экс-

⁸ Естественно, расчеты в ПО DWSIM выполнялись с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона.

Таблица 1. Парожидкостное равновесие при частичном ожигении природного газа Вуктыльского месторождения (республика Коми, Россия)

Мольная доля паров V	VLEsolve	DWSIM*	DWSIM**
	0.839173	0.838511	0.839643
Паровая фаза			
CH_4	0.857467	0.857317	0.857539
C_2H_6	0.066886	0.066876	0.066880
C_3H_8	0.013090	0.013148	0.013075
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.001116	0.001179	0.001103
$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.001331	0.001386	0.001318
$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.000161	0.000235	0.000161
$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.000176	0.000250	0.000176
CO_2	0.002734	0.002683	0.002739
N_2	0.057033	0.056921	0.057007
Жидкая фаза			
CH_4	0.612061	0.613848	0.610980
C_2H_6	0.198169	0.197679	0.198579
C_3H_8	0.105793	0.105112	0.106144
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.023397	0.022982	0.023531
$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.022276	0.021906	0.022407
$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.008481	0.008064	0.008510
$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.008405	0.007987	0.008429
CO_2	0.004384	0.004644	0.004363
N_2	0.017029	0.017775	0.017053

* Метод минимизации Гиббса

** Метод вложенных циклов.

Таблица 2. Парожидкостное равновесие при частичном ожигении сланцевого газа месторождения Antrim (штат Мичиган, США)

Мольная доля паров V	VLEsolve	DWSIM*	DWSIM**
	0.759176	0.75782	0.75778
Паровая фаза			
CH_4	0.553473	0.553279	0.55326
C_2H_6	0.012437	0.012344	0.01234
C_3H_8	0.001029	0.001017	0.00101
N_2	0.433059	0.433357	0.43337
Жидкая фаза			
CH_4	0.634557	0.634579	0.634600
C_2H_6	0.164259	0.163690	0.163671
C_3H_8	0.075651	0.075265	0.075253
N_2	0.125532	0.126300	0.126311

перименту значения температуры начала кипения, отличающиеся от экспериментальных данных не более чем на 1°C , что соответствует относительной ошибке меньше 1%.

Для проверки собственно алгоритма расчета дистилляции привлекались, во-первых, дан-

Таблица 3. Температура начала кипения (в К) природного газа Вуктыльского месторождения при разных давлениях

P , атм	0.09	0.29	0.67	1.37	2.52	10.37	15.06	25.44	29.45
VLEsolve	73.15	83.15	93.15	103.15	113.15	143.15	153.15	169.29	174.35
DWSIM	73.19	83.2	93.18	103.20	113.20	143.17	153.18	169.31	174.37

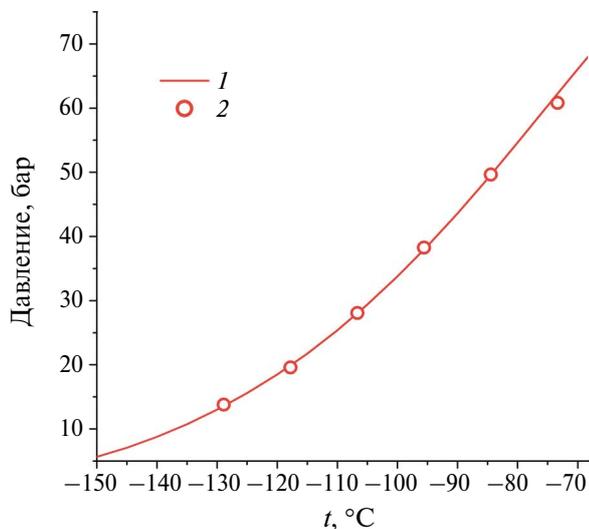


Рис. 1. Зависимость давления начала кипения природного газа от температуры: 1 – расчет, 2 – эксперимент [56].

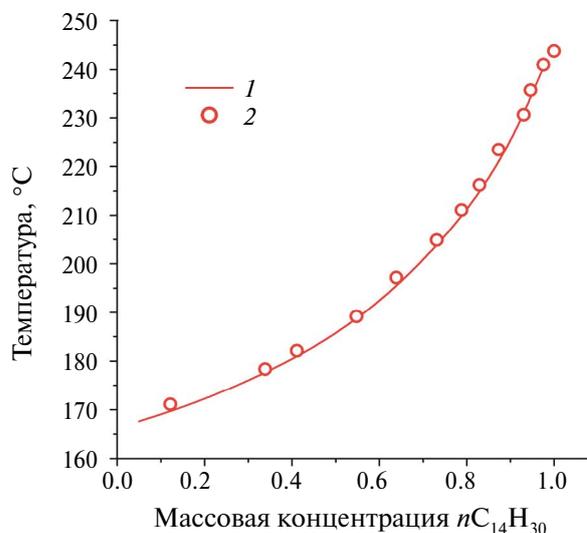


Рис. 2. Зависимость температуры начала кипения смеси $nC_{10}H_{22} + nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа от массовой концентрации $nC_{14}H_{30}$: 1 – расчет, 2 – эксперимент [36].

ные о разгонке бинарной системы n -декан + тетрадекан из работ [31, 57], а во-вторых, данные о фракционной разгонке авиационного синтетического топлива S-8. На рис. 3 показана кривая разгонки смеси 75% $nC_{10}H_{22} + 25\% nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа⁹. Видно, что при температурах начала кипения топлива полученная кривая удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента. В то же время по мере разгонки расхождение между расчетной и экспериментальной кривыми дистилляции сильно возрастает. С такого рода расхождением впервые столкнулись авторы [31]. Причиной этого расхождения является несоответствие идеализированной схемы, принятой в расчетных моделях, реальной картине дистилляции в той части, которая касается конденсации паров. В расчетных моделях предполагается, что отбираемая порция пара мгновенно конденсируется и поступает в дистиллят. В действительности же требуется некоторое время для того, чтобы пары могли конденсироваться в трубке-конденсаторе. В течение этого времени – времени задержки конденсации – температура образца успевает повыситься, так как к образцу непрерывно подво-

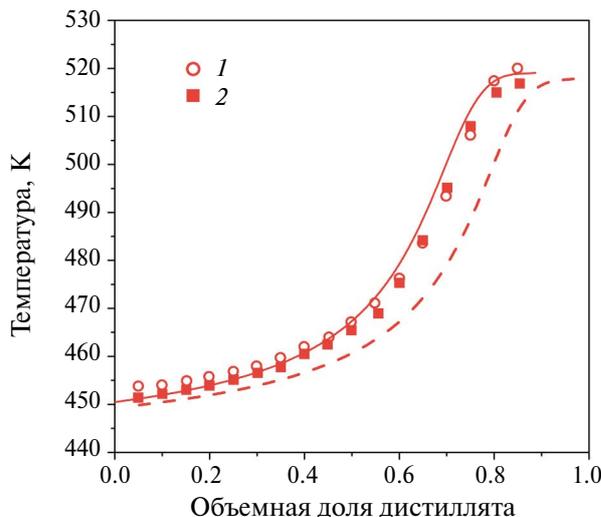


Рис. 3. Кривая разгонки смеси 75% $nC_{10}H_{22} + 25\% nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа: штриховая линия – результаты расчета без учета запаздывания конденсации, сплошная линия – с учетом запаздывания конденсации, 1 – эксперимент [31], 2 – [57].

дится тепло. Строгий расчет дистилляции с учетом задержки конденсации проблематичен, поскольку кинетика многокомпонентной конденсации в трубке конденсатора изучена все еще недостаточно хорошо. В то же время, как показано

⁹ Эксперименты в работах [31, 57] выполнялись в г. Боулдер (Калифорния, США) на высоте 1650 м над уровнем моря.

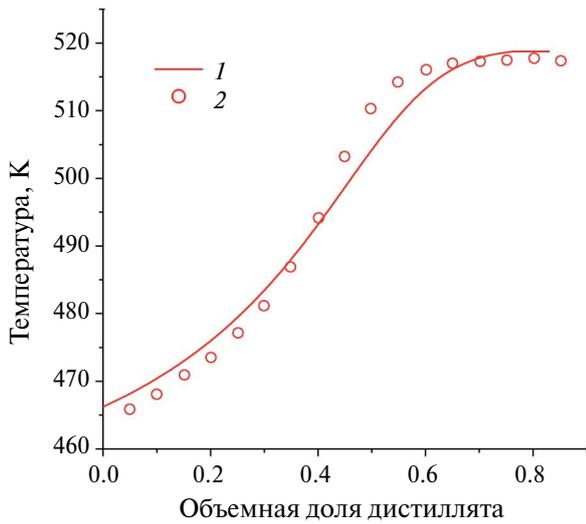


Рис. 4. Кривая разгонки смеси 50% $nC_{10}H_{22}$ + 50% $nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа: 1 – расчет, 2 – эксперимент [31].

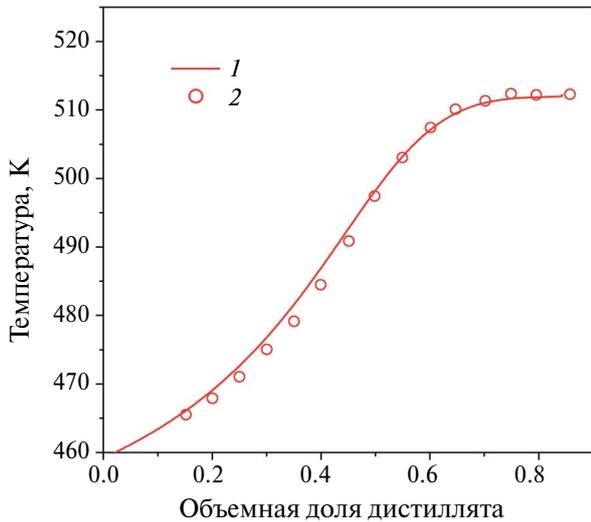


Рис. 5. Кривая разгонки смеси 50% $nC_{10}H_{22}$ + 50% $nC_{14}H_{30}$ при давлении 70 кПа: 1 – расчет, 2 – эксперимент [31].

Таблица 4. Состав суррогата топлива S-8

Компонент	Мольная доля
<i>n</i> -нонан	0.03
2,6-диметилоктан	0.28
3-метилдекан	0.34
<i>n</i> -тридекан	0.13
<i>n</i> -тетрадекан	0.20
<i>n</i> -пентадекан	0.015
<i>n</i> -гексадекан	0.005

в [31], для учета эффекта задержки конденсации нет необходимости прибегать к сложным моделям многокомпонентной конденсации, достаточно сдвинуть расчетную кривую дистилляции вправо вдоль оси объемной доли дистиллята на 10–13%. На рис. 3 сплошная (расчетная) кривая, сдвинутая вправо на 10%, хорошо воспроизводит данные экспериментов [31, 57]. На рис. 4, 5 показаны кривые дистилляции смеси 50% $nC_{10}H_{22}$ + 50% $nC_{14}H_{30}$ при давлении 83 кПа (рис. 4) и 70 кПа (рис. 5), также сдвинутые вправо на 10%. Эти кривые неплохо согласуются с результатами экспериментов. Кривые разгонки, которые получаются расчетом по описанной методике, должны проверяться на сходимость по величине шага интегрирования ΔT . Представленные кривые разгонки, а также кривые разгонки топлив, описанные в следующем разделе, получены для шага интегрирования 0.25 К. Анализ показал, что дальнейшее уменьшение шага интегрирования не приводило к сколько-нибудь заметному изменению решения.

Наконец, модель была протестирована на дистилляционной кривой авиационного синтетического топлива S-8. Семикомпонентный суррогат для топлива S-8 был разработан в [31]. Его состав приведен в табл. 4. Данный суррогат является специализированным суррогатом, предназначенным для описания дистилляции авиационного топлива S-8. Максимальное отклонение от экспериментальных данных (в начале и в конце процесса) не превышает 5 К, что соответствует относительной ошибке не более 1% (рис. 6).

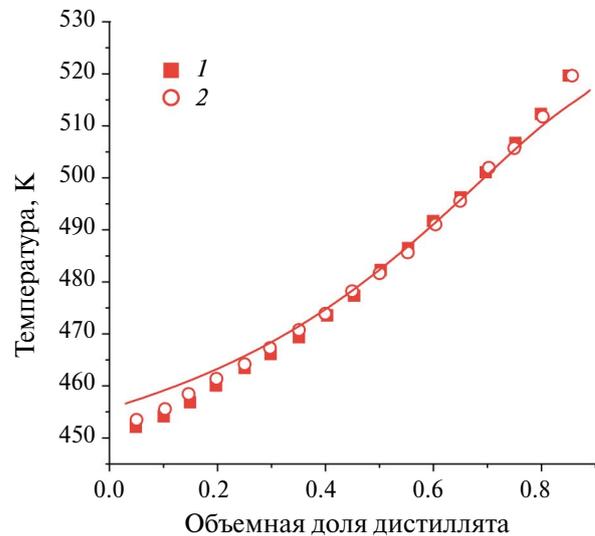


Рис. 6. Кривая разгонки синтетического авиационного топлива S-8: кривая – результаты расчета для суррогата топлива S-8, разработанного в [31]; 1 – эксперимент [31], 2 – [58].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФРАКЦИОННОЙ РАЗГОНКИ СУРРОГАТОВ АВИАЦИОННЫХ ТОПЛИВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная модель применена для расчетного исследования фракционной разгонки суррогатов коммерческих нефтяных топлив Jet A и RP-3. В табл. 5 приведены составы девяти суррогатов топлива Jet A (в мол. долях), отобранных для моделирования фракционной разгонки. Это суррогаты, у которых отношение $[H]/[C]$ близко к 1.95–1.96, что соответствует авиационному топливу Jet A [16, 18]. Конечно, суррогатами, перечисленными в табл. 5, не исчерпывается вся совокупность суррогатов, предложенных в литературе, даже без учета суррогатов первых поколений. Однако здесь отобраны лишь те суррогаты, которые, во-первых, соответствуют топливу Jet A по отношению $[H]/[C]$ и, во-вторых, содержат не более шести компонентов. Принималась во внимание и доступность данных о критической точке компонентов и факторе ацентричности их молекул. По этой причине некоторые из многокомпонентных суррогатов, предложенных в последнее время, остались за рамками настоящего исследования. Например, суррогаты на основе тетрадекана с $[H]/[C] < 1.9$ [63] или девятикомпонентный суррогат Драйера из [61]. Отметим, что состав суррогата Sr1 (табл. 5) в мол. долях получен пересчетом состава данного суррогата, выраженного в работе [59] в массовых долях. Это же касается и суррогата Sr7, состав которого в работе [18] приведен в объемных долях жидких компонентов. Для всех суррогатов в табл. 5 представлены значения $[H]/[C]$. Кроме того, для отдельных суррогатов в табл. 5 приведены величины

порогового индекса сажеобразования (ИСП) и цетанового числа (ЦЧ). Для суррогатов, которым их разработчики дали наименования (например, суррогат UM1), в настоящей работе применяются эти наименования. Для остальных суррогатов используются обозначения Sr*N*, где *N* – номер суррогата, присвоенный в данной работе. В число отобранных суррогатов входят и два суррогата на основе *n*-декана, предложенных в [59, 60]. Эти два ранних суррогата не являются комплексными и предназначены только для имитации характеристик горения авиационного топлива. Тем не менее они выбраны для анализа, чтобы оценить, насколько адекватно суррогаты на основе *n*-декана способны имитировать фракционную разгонку авиационного топлива.

Как уже было отмечено выше, коэффициенты парного взаимодействия в разработанной модели вычисляются в зависимости от дипольных моментов компонентов либо с помощью корреляции Праусница [53], либо с помощью корреляций, предложенных в [54]. В табл. 6 приведены литературные данные о дипольных моментах компонентов из табл. 5. Для изоцетана $C_{16}H_{34}$ данные о дипольном моменте в литературе найти не удалось. Для определения дипольного момента молекулы изоцетана выполнена оптимизация геометрии данной молекулы средствами программного пакета Firefly QC с помощью метода DFT с применением функционала B3LYP с последующим расчетом дипольного момента. Применимость функционала B3LYP для расчета дипольных моментов молекул была рассмотрена в [68]. Выбор метода DFT/B3LYP обусловлен прежде всего тем, что с точки зрения соотношения вычислительных затрат и точности

Таблица 5. Суррогаты топлива Jet A, отобранные для моделирования фракционной разгонки

Суррогат	Sr1	Sr2	Sr4	Sr5	MURI	Sr8	Sr6	Sr7	UM1
<i>n</i> -декан	0.298	0.349							
<i>n</i> -додекан			0.361	0.389	0.404		0.490	0.387	0.3844
<i>n</i> -гексадекан						0.365			
Изооктан	0.168	0.354	0.333	0.313	0.295	0.310	0.210		
Изоцетан								0.110	0.1484
Метилциклогексан	0.316								0.2336
Декалин								0.289*	
Толуол	0.219	0.297						0.214	0.2336
<i>n</i> -пропилбензол			0.289	0.177	0.228				
1.3.5-триметилбензол				0.016	0.121	0.073	0.325	0.30	
$[H]/[C]$	1.96	1.955	1.95	1.96	1.96	1.947	1.96	1.92	1.967
ИСП		15.37	21.1	21.7	21.4	25.5	23.8		
ЦЧ	44.7	43.28	47.1	47.1	47.1	50.6	50	47.2	46.8
Источник	[59]	[60]	[16]	[16]	[16]	[16]	[61]	[18]	[62]

* 60% транс- + 40% цис-.

вычислений данный метод близок к оптимальному. В табл. 7 приведены значения дипольного момента, полученные с разными базисными наборами. Расчеты с разными базисными наборами дают приблизительно одну и ту же величину дипольного момента ~ 0.1 Д¹⁰. Таким образом, среди перечисленных в табл. 5 компонентов сколько-нибудь заметными дипольными моментами обладают только молекулы толуола и *n*-пропилбензола. Поэтому при вычислении коэффициентов парного взаимодействия для всех пар компонентов, не содержащих толуол и *n*-пропилбензол, применялась корреляция [53]. Для всех остальных пар использовались корреляции [54].

На рис. 7 приведены кривые разгонки выбранных суррогатов, рассчитанные по описанной выше методике, в сравнении с данными о дистилляции топлива Jet A Юго-Западного исследовательского института США (SwRI), нефтегазового агентства AF Petroleum Agency и данными, осредненными по разным литературным источникам, заимствованными из [69]. Сравнивая рис. 7 и 6, можно видеть, что ни один из суррогатов не воспроизводит экспериментальные данные с той точностью, с которой рассмотренный выше суррогат топлива S-8 воспроизводит кривую дистилляции топлива S-8. Как и ожидалось, наихудший результат, с точки зрения соответствия экспериментальным данным, показали суррогаты на основе *n*-декана. Суррогаты Sr1 и Sr2 выкипают уже при температуре $\sim 170^\circ\text{C}$, что соответствует температуре кипения *n*-декана. Температура конца кипения топлива Jet A почти на 100°C выше. По характеристикам разгонки суррогаты Sr1 и Sr2 ближе к автомобильному бензину зимних марок, чем к авиационному топливу. Кривые разгонки суррогатов MURI, Sr4 и Sr5 близки, что объясняется схожестью составов этих суррогатов (см. табл. 5). В них основным компонентом является *n*-додекан, поэтому они кипят при более высоких температурах по сравнению с суррогатами Sr1 и Sr2. При еще более высоких температурах выкипает суррогат Sr8 (рис. 7). За счет большого содержания в нем *n*-гексадекана значительная часть суррогата Sr8 выкипает при температуре, близкой к 280°C . Однако данные для суррогата Sr8, как и для MURI, Sr4, Sr5, Sr1 и Sr2, не согласуются с кривой разгонки даже качественно. На кривой разгонки авиатоплива Jet A можно выделить три характерные области дистилляции, следующие друг за другом с возрастанием температуры: область слабой отгонки, область интенсивной отгонки и затем при $240\text{--}270^\circ\text{C}$ вновь область сла-

Таблица 6. Дипольные моменты компонентов суррогатов

Суррогат	μ , Д	Источник
<i>n</i> -декан	0	[47]
<i>n</i> -додекан	0	[47]
<i>n</i> -гексадекан	0	[47]
Изооктан	0	[64]
Изоцетан	0.1*	
Метилциклогексан	0.069	[65]
Транс-декалин	0	[66]
Цис-декалин	0	[66]
Толуол	0.4	[47]
<i>n</i> -пропилбензол	0.3–0.45	[67]
1,3,5-триметилбензол	0.047	[65]

* Расчет с применением теории DFT.

Таблица 7. Дипольные моменты молекулы изоцетана

Уровень теории	μ , Д
V3LYP/6-31G(d,p)	0.1074
V3LYP/6-31+G*	0.1072
V3LYP/6-31G+(d,p)	0.1076
V3LYP/6-31G(2d,p)	0.1071
V3LYP/6-311G	0.1123
V3LYP/6-311G*	0.1102
V3LYP/6-311G(d,p)	0.1

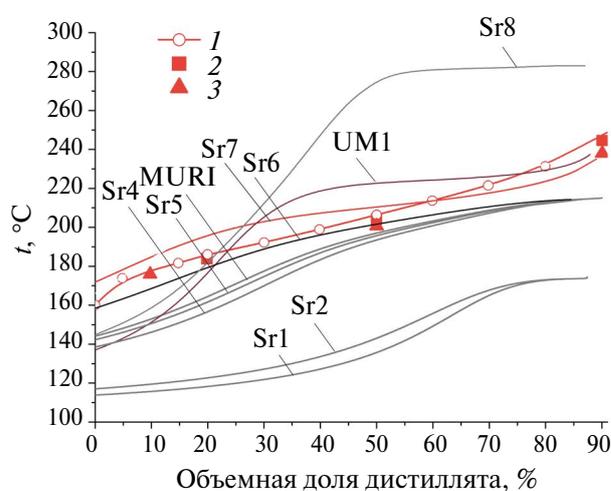


Рис. 7. Кривые разгонки суррогатов реактивного топлива Jet A (табл. 5) в сравнении с литературными данными: 1 – данные SwRI, 2 – AF Petroleum Agency, 3 – осредненные данные [66].

бой отгонки. В то же время, как видно из дистилляционных кривых суррогатов Sr1, Sr2, Sr4, Sr5, Sr8 и MURI, интенсивность их разгонки с ростом температуры сначала уменьшается, а затем возрастает, что качественно противоречит характеру разгонки авиационного топлива Jet A.

¹⁰ 1 Д (дебай) = 3.33564×10^{-30} Кл м.

Результаты для суррогата UM1 согласуются с данными экспериментов лишь в области отгонки дистиллята выше 70%. Суррогат Драйера Sr6 неплохо воспроизводит данные по дистилляции в области отгонки от 0 до 50%. В наилучшем и качественном, и количественном согласии с экспериментальными данными находится суррогат Sr7, разработанный под руководством А. Виоли и Д. Ким (штат Мичиган, США). На рис. 8 кривая разгонки суррогата Sr7 показана для удобства восприятия отдельно от других суррогатов. Погрешность кривой разгонки этого суррогата относительно данных Юго-Западного исследовательского института США составляет 6% при 10% отгона, 2.5% при 50% и 7% при 90%. Конечно, эти погрешности более высокие по сравнению с погрешностями специализированных суррогатов, предназначенных для описания дистилляционной кривой топлива Jet A. Однако Sr7 – это комплексный универсальный суррогат, который описывает в том числе и характеристики горения топлива Jet A [18]. В частности, данный суррогат воспроизводит экспериментальные данные о задержке воспламенения паров топлива Jet A в стехиометрических и бедных смесях при давлении 20 атм как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной областях воспламенения, а также в области обратной температурной зависимости (область ИСП) [18]. Кроме того, данный суррогат неплохо воспроизводит такие физические свойства, как плотность топлива Jet A, его вязкость и удельную теплоемкость [18]. Поэтому на текущий момент пятикомпонентный суррогат Sr7 можно выделить как суррогат, описывающий с приемлемой точностью наиболее широкий спектр свойств реактивного топлива Jet A. Вместе с тем нельзя не отметить, что среди рассмотренных суррогатов Sr7 хуже остальных воспроизводит отношение $[H]/[C]$ (см. табл. 5). Кроме того, высокое содержание транс- и цис-декалина в суррогате Sr7 не вполне соответствует составу реальных коммерческих топлив, которые содержат полициклические углеводороды в существенно меньших количествах [70]. Суррогат Sr7 тестировался на данных по времени воспламенения только при давлениях 20 и 40 атм [18]. Причем для давления 40 атм (что соответствует уровню давлений в камерах сгорания современных ГТД во взлетном режиме) приемлемое согласие с экспериментальными данными было получено только для высокотемпературной области воспламенения. Наконец, суррогат Sr7 не тестировался на данных по времени задержки воспламенения при небольших давлениях, хотя такие данные в литературе есть. Это важно с точки зрения моделирования высотного запуска ГТД с оборо-

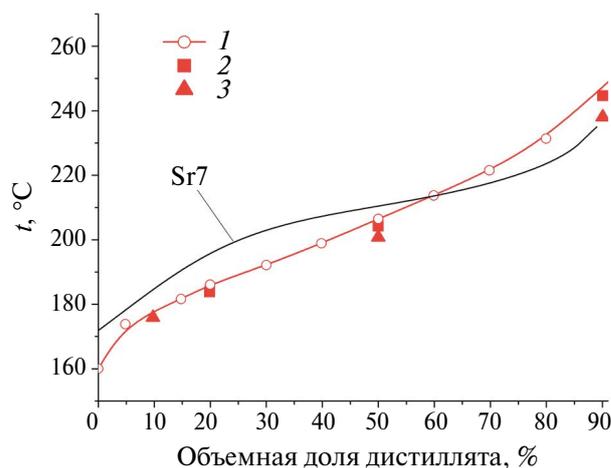


Рис. 8. Кривая разгонки суррогата Sr7 в сравнении с литературными данными о разгонке топлива Jet A, 1 – данные SwRI, 2 – данные AF Petroleum Agency, 3 – осредненные данные [66].

тов авторотации, когда давление в камере сгорания не превышает атмосферного.

Помимо суррогатов топлива Jet A, было проведено моделирование фракционной разгонки двух суррогатов авиационного топлива RP-3. В последнее время в литературе появляется много работ, посвященных разработке суррогатов данного вида топлива (см., например, [19, 21, 71, 72]). Согласно справочным материалам [73], топливо RP-3 представляет собой производящийся в КНР аналог коммерческого авиационного топлива Jet A-1. Здесь отобраны два суррогата топлива RP-3 для моделирования фракционной разгонки. Их составы в мольных долях компонентов и $[H]/[C]$ приведены в табл. 8. Для топлива RP-3 характерно несколько увеличенное по сравнению с топливом Jet A значение $[H]/[C] = 2.08$ [72]. На рис. 9 показаны кривые разгонки выбранных суррогатов, рассчитанные по описанной методике, в сравнении с данными о дистилляции топлива RP-3 из [74]. Для сравнения на рис. 9 приведены данные о разгонке топлива Jet A Юго-Западного исследовательского института США. Можно видеть, что топливо RP-3 выкипает при более низких температурах, т.е. оно более «легкое» по сравнению с топливом Jet A. На рис. 9 также показана

Таблица 8. Суррогаты топлива RP3

Суррогат	JI-3	Sr9
<i>n</i> -декан	0.591	0.498
Изоцетан	0.070	0.216
Декалин	0.189	
Толуол	0.150	0.286
$[H]/[C]$	2.04	1.98
Источник	[21]	[19]

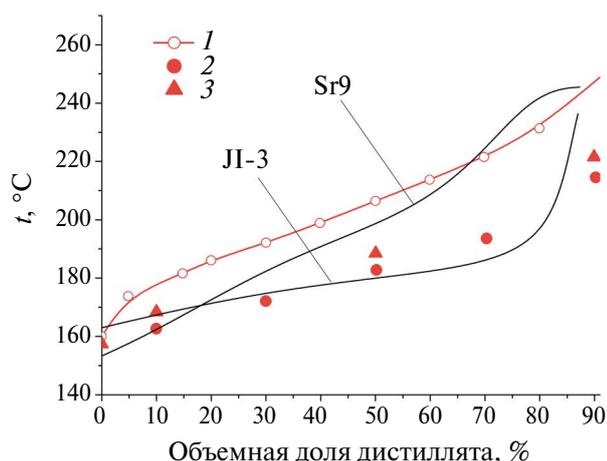


Рис. 9. Кривые разгонки суррогатов реактивного топлива RP-3 в сравнении с литературными данными о разгонке топлив: 1 – Jet A, 2 – RP-3, 3 – Jet A-1.

ны данные о дистилляции топлива Jet A-1, произведенного на одном из нефтеперерабатывающих заводов ФРГ [75]. Данные о дистилляции топлив RP-3 и Jet A-1 близки друг к другу, что естественно, так как топливо RP-3 является аналогом Jet A-1. Суррогат JI-3 неплохо воспроизводит дистилляционную кривую топлива RP-3 до величины процента отгона ~70%. Суррогат JI-3, как и Sr7, относится к комплексным суррогатам, предназначенным для описания как физических свойств топлива RP-3 – плотности, вязкости, поверхностного натяжения, теплоемкости, теплопроводности, теплоты парообразования, так и характеристик горения RP-3: времени задержки воспламенения и скорости ламинарного пламени [21]. Поэтому можно рекомендовать данный суррогат для численных экспериментов с малоэмиссионными камерами сгорания, работающими на топливе RP-3, а также Jet A-1, если суррогат RP-3 воспроизводит характеристики горения этого топлива. Однако нужно учесть, что при тестировании суррогата JI-3 на экспериментальных данных по временам задержки воспламенения удовлетворительные результаты были получены только для высокотемпературного воспламенения. В области ИСП суррогат JI-3 показывает завышенное время задержки воспламенения в несколько раз [21]. Причем для области ИСП был рассмотрен только один эксперимент. Что же касается низкотемпературной области воспламенения, то для нее тестирование суррогата JI-3 вообще не проводилось. Результаты для суррогата Sr9 по сравнению с JI-3 гораздо хуже согласуются с экспериментальными данными.

Ожидаемый переход авиации на использование синтетических устойчивых топлив стимулировал разработку суррогатов для таких топлив.

К сожалению, задача разработки суррогатов для САТ значительно осложняется тем, что уже сейчас по стандарту ASTM D7566 сертифицировано девять разных классов САТ-топлив¹¹ [76], а с учетом топлив совместного производства FT и HEFA, сертифицированных по стандарту ASTM D1655 [77], число классов таких топлив увеличивается до 11. Дополнительным фактором, затрудняющим разработку суррогатов САТ, является также и то, что даже в одном классе свойства топлив могут различаться в зависимости от особенностей технологии их производства [26]. Одно из синтетических топлив, свойства которого к настоящему моменту изучены наиболее подробно, является Syntroleum S-8, относящееся к классу FT-SPK. Поэтому именно данному топливу при разработке суррогатов альтернативных топлив уделяется повышенное внимание. В предыдущем разделе был рассмотрен пример специализированного суррогата топлива S-8, предназначенного для описания его дистилляции (см. табл. 4). Для топлива S-8 предлагаются также и комплексные суррогаты, предназначенные для описания как характеристик горения, так и его физических свойств. Комплексный суррогат топлива S-8 был предложен в [18]. С помощью разработанной математической модели проведено моделирование фракционной разгонки данного суррогата. Состав этого суррогата приведен в табл. 9 (суррогат Sr10). Как и в случае с суррогатом Sr7, состав этого суррогата был получен пересчетом из состава, выраженного в [18] в объемных долях жидких компонентов. Для топлив FT-SPK и в целом для САТ-топлив характерно увеличенное содержание водорода, из-за чего $[H]/[C]$ в топливе S-8 достигает, согласно данным [78], значения 2.17. Суррогат Sr10 неплохо воспроизводит это отношение. Кроме суррогата Sr10, рассмотрены дополнительно еще два суррогата топлива S-8: Sr11 из [78] и Sr12 из [79]. Подчеркнем, что эти суррогаты не относятся к комплексным и предназначены только для описания характеристик горения топлива S-8. На рис. 10 показаны кривые разгонки суррогатов Sr10–Sr12 в сравнении с экспериментальными данными [31, 58]. Поскольку экспериментальные данные были получены при давлении 83 кПа, то расчеты выполнялись для этого давления. Если сравнить дистилляционную кривую топлива S-8 с дистилляционными кривыми топлив Jet A и Jet A-1, то можно видеть, что топливо S-8 является менее летучим по сравнению с Jet A и особенно с Jet A-1. Это связано, по-видимому, с отсутствием в топливе S-8 ароматических углеводородов, которые кипят

¹¹ Имеются в виду смеси САТ с нефтяным топливом.

Таблица 9. Суррогаты САТ-топлива S-8

Суррогат	Sr10	Sr11	Sr12
<i>n</i> -декан	0.4234	0.25	0.60
<i>n</i> -додекан	0.3073	0.43	
Изооктан	0.0384	0.32	0.40
Изоцетан	0.2309		
Бензол			0.001
Толуол			0.001
[Н]/[С]	2.173	2.195	2.219
ЦЧ	61.1	61	
Источник	[18]	[78]	[79]

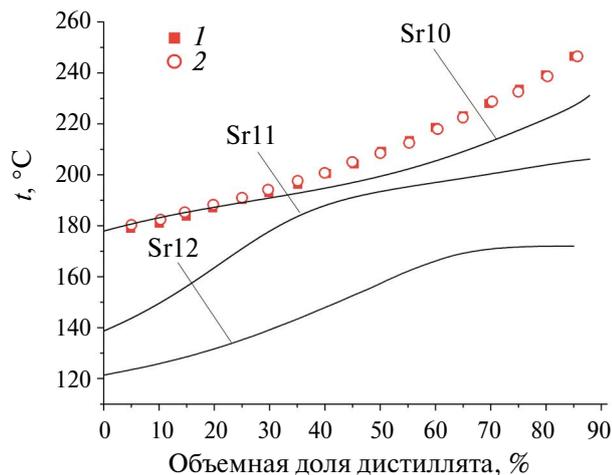


Рис. 10. Кривые разгонки суррогатов авиационного топлива S-8 в сравнении с данными экспериментов: 1 — эксперимент [31], 2 — [58].

при сравнительно низких температурах. Как и можно было ожидать, дистилляционные кривые суррогатов Sr11 и Sr12 далеки от дистилляционной кривой топлива S-8. Суррогат Sr10 описывает дистилляционную кривую топлива S-8 гораздо лучше. В области объемного процента отгона 0–30% его погрешность не превышает 0.01. Правее этой области суррогат Sr10 показывает заниженную температуру кипения не более чем на 5–7%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные суррогаты авиационных коммерческих топлив ориентированы на описание как химических, так и физических свойств топлив. Важное место среди последних занимает дистилляционная кривая, являющаяся комплексным показателем летучести авиационного топлива. Для расчета дистилляционной кривой суррогатов углеводородных авиационных топлив разработана математическая модель, базирующаяся на кубическом уравнении состояния Пенга–Робинсона. Дистилляция в моде-

ли рассматривается как многошаговый процесс подогрева сырья с последующим отбором паровой фазы. На каждом шаге решается элементарная задача о парожидкостном равновесии комбинированным методом, сочетающим в себе метод вложенных циклов и квазиньютоновский глобально-сходящийся метод доверительной области. Выполнена верификация модели с применением сертифицированного программного обеспечения, предназначенного для моделирования углеводородных систем и проведено тестирование модели на доступных экспериментальных данных. С применением разработанной модели выполнено моделирование фракционной разгонки девяти современных суррогатов авиационного топлива Jet A и двух суррогатов топлива RP-3 с ограниченным числом компонентов. Выделены комплексные суррогаты, в наибольшей степени согласующиеся с экспериментальными данными. Кроме того, отмечены перспективные суррогаты, на основе которых в будущем могут быть построены более совершенные комплексные суррогаты топлив типа Jet A. Также проведено моделирование фракционной разгонки трех суррогатов топлива S-8, относящегося к САТ-топливам класса FT-SPK.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-29-00152).

Авторы выражают благодарность Титовой Н.С., Луховицкому Б.И., Шарипову А.С., а также Палкину В.А. за консультации и полезное обсуждение.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Система уравнений для расчета дистилляции.

Пусть имеется жидкофазная углеводородная смесь, содержащая M компонентов. Состав смеси задан числами моль компонентов и мольными концентрациями компонентов z_i . Смесь нагревается при постоянном давлении. В определенный момент температура смеси достигает температуры начала кипения T_b , после чего в системе начинается образование паров. Пусть при дальнейшем нагреве температура системы повышается на ΔT . В состоянии с температурой $T_1 = T_b + \Delta T$ (состояние 1) образуется некоторое малое количество паров с мольной долей $V^{(1)}$. Поскольку пары отгоняются, то число молей i -го компонента, которое поступает в дистиллят при температуре T_1 , равно

$$\Delta n_{v,i}^{(1)} = y_i^{(1)} V^{(1)} \sum_{j=1}^M n_j^{(1)}, \quad (10)$$

где $n_j^{(1)} \equiv n_j$, $y_i^{(1)}$, $i = 1-M$ — мольные концентрации компонентов в паровой фазе в состоянии 1. Произведение $y_i^{(1)} V^{(1)}$ в (10) является гладкой

функцией от температуры. Выразив $y_i^{(1)}V^{(1)}$ в (10) через приращение температуры ΔT с помощью формулы

$$y_i^{(1)}V^{(1)} = \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \Big|_{T_b} \Delta T^{(1)},$$

где $\frac{\partial Vy_i}{\partial T} \Big|_{T_b}$ – производная «справа» от произведения мольной доли паров на мольную концентрацию i -го компонента в паровой фазе по температуре, получаем

$$\Delta n_{v,i}^{(1)} = \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \Big|_{T_b} \sum_{j=1}^M n_j^{(1)} \Delta T. \quad (11)$$

Отгон паров осуществляется путем постепенного уменьшения числа молей паровой фазы с уменьшением ее объема. При этом равновесие между фазами сохраняется, сохраняются и химические составы, а также число молей жидкой фазы. При полном удалении паров система переходит в состояние, в котором мольные концентрации компонентов в системе становятся равными мольным концентрациям компонентов в жидкой фазе $x_i^{(1)}$, $i = 1 - M$. Действительно, в состоянии равновесия мольные концентрации z_i и x_i связаны между собой соотношением

$$z_i = x_i(1 + V(k_i - 1)). \quad (12)$$

Так как при отгоне паров температура и давление системы, а также химический состав фаз не меняются, то константы равновесия в (12) остаются неизменными, и поэтому при $V \rightarrow 0$ из (12) следует $z_i \rightarrow x_i$.

Легко видеть, что состояние жидкой фазы после отгона паров является состоянием начала кипения жидкости с числом молей компонентов $n_i^{(2)}$, определяемым формулой

$$n_i^{(2)} = x_i^{(1)}(1 - V^{(1)}) \sum_{i=1}^M n_i^{(1)}.$$

Действительно, так как отгон паров не влияет на константы равновесия, то после отгона остается справедливым соотношение

$$\sum_{i=1}^M x_i^{(1)} k_i^{(1)} = 1,$$

которым в чисто жидкофазных системах определяется точка начала кипения при заданном давлении. Но тогда при повышении температуры системы на ΔT приращение числа молей i -го компонента в дистилляте определяется формулой, аналогичной формуле (11):

$$\Delta n_{v,i}^{(2)} = \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \Big|_{T_1} \sum_{j=1}^M n_j^{(2)} \Delta T.$$

Отсюда следует, что при возрастании температуры образца на $N\Delta T$ в дистиллят перейдет число молей i -го компонента, равное сумме

$$n_{v,i} = \sum_{k=1}^M \Delta n_{v,i}^{(k)} = \sum_{k=1}^M \frac{\partial Vy_i}{\partial T} \Big|_{T_{k-1}} \sum_{j=1}^M n_j^{(k)} \Delta T,$$

или при $\Delta T \rightarrow 0$ интегралу

$$n_{v,i}(T) = \int_{T_b}^T (Vy_i)'_{+} \sum_{j=1}^M n_j(T) dT. \quad (13)$$

Здесь $(Vy_i)'_{+}$ – производная справа от произведения Vy_i по T при температуре системы T .

Дифференцируя (13) по температуре, получаем уравнение для изменения числа молей i -го компонента в отгоне

$$\frac{dn_{v,i}}{dT} = (Vy_i)'_{+} \sum_{j=1}^M n_j(T). \quad (14)$$

С учетом $n_j(T) = n_j(T_b) - n_{v,j}(T)$ из (14) следует

$$\frac{dn_{v,i}}{dT} = (Vy_i)'_{+} \sum_{j=1}^M (n_j(T_b) - n_{v,j}(T)).$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Вывод формулы для коэффициента фугитивности компонента смеси. Пусть имеется гомогенная смесь, содержащая M индивидуальных компонентов. Состав смеси задан числами молей компонентов n_i , $i = 1 - M$. Коэффициент фугитивности i -го компонента $\phi_i = f_i/Py_i$ связан с изотермической поправкой к свободной энергии ΔF_T выражением

$$RT \ln \phi_i = \left(\frac{\partial(\Delta F_T)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}. \quad (15)$$

Для гомогенной смеси данная поправка определяется формулой

$$\Delta F_T = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV - nRT \ln Z, \quad (16)$$

где $n = \sum n_i$ – общее число молей в системе, Z – фактор сжимаемости, V – объем.

Подставив (16) в (15), получаем

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln Z - \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV \right)_{T,V,n_{j \neq i}}. \quad (17)$$

Введем обозначение I для интеграла в правой части (17)

$$I = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV. \quad (18)$$

Выразив в (18) давление из уравнения Пенга–Робинсона, имеем

$$I = -\int_{\infty}^V \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{nRT}{V} \right) dV + \int_{\infty}^V \left(\frac{n^2\alpha}{V(V+nb)+nb(V-nb)} \right) dV = -I_1 + I_2, \quad (19)$$

где I_1 и I_2 обозначают первый и второй интегралы в (19). Рассмотрим интеграл I_1 . С учетом

$\lim_{V \rightarrow \infty} \left(\ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) \right) \rightarrow 0$ имеем

$$I_1 = \int_{\infty}^V \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \int_{\infty}^V \left(\frac{1}{V-nb} - \frac{1}{V} \right) dV = nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right)$$

и, следовательно,

$$I = -nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) + I_2.$$

Рассмотрим интеграл

$$I_2 = \int_{\infty}^V \left(\frac{N^2\alpha}{V(V+Nb)+Nb(V-Nb)} \right) dV. \quad (20)$$

Представив подынтегральное выражение в (20) в виде

$$\frac{n^2\alpha}{V(V+nb)+nb(V-nb)} = \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \left(\frac{1}{V+(1-\sqrt{2})nb} - \frac{1}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right),$$

получаем из (20)

$$I_2 = \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \int_{\infty}^V \left(\frac{1}{V+(1-\sqrt{2})nb} - \frac{1}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) dV = \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right).$$

Итак, интеграл I определяется выражением

$$I = -nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) + \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right). \quad (21)$$

С учетом (21) из (17) следует

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln Z - \frac{\partial}{\partial n_i} \left(nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \quad (22)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}}.$$

Согласно правилам дифференцирования сложной функции:

$$-\frac{\partial}{\partial n_i} \left(nRT \ln \left(\frac{V-nb}{V} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = -RT \ln \left(1 - \frac{bP}{ZRT} \right) + NRT \frac{b_i}{V-bn}. \quad (23)$$

Подстановка (23) в (22) дает

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln \left(Z - \frac{bP}{RT} \right) + nRT \frac{b_i}{V-bn} + \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}}. \quad (24)$$

Введем обозначение D для производной в правой части (24) и представим ее в виде суммы двух слагаемых D_1 и D_2

$$D = D_1 + D_2 = \frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}nb} \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2\alpha}{2\sqrt{2}Nb} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}.$$

Производная в D_1

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\ln \left(\frac{V+(1-\sqrt{2})nb}{V+(1+\sqrt{2})nb} \right) \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = -\frac{2\sqrt{2}b_iV}{V(V+nb)+nb(V-nb)},$$

тогда

$$D_1 = -\left(\frac{n^2\alpha}{V(V+nb)+nb(V-nb)} \right) \frac{b_iV}{nb}. \quad (25)$$

Из уравнения состояния Пенга–Робинсона следует

$$\frac{n^2\alpha}{V(V+nb)+nb(V-nb)} = \frac{nRT}{V-nb} - P,$$

с учетом чего выражение для D_1 можно записать в более компактном виде

$$D_1 = \left(P - \frac{nRT}{V-nb} \right) \frac{b_iV}{nb}.$$

В соответствии с правилами смешения Ван-дер-Ваальса имеем

$$b = \sum_j y_j b_j, \quad (26)$$

$$a\alpha = \sum_j \sum_i y_j y_i (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}).$$

Принимая во внимание (26), для производной в D_2 можно записать

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n^2 a \alpha}{2\sqrt{2}nb} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} =$$

$$= \frac{2}{2\sqrt{2}nb} \sum_j n_j (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}) -$$

$$- \frac{n^2 a \alpha}{2\sqrt{2}n^2 b^2} b_i.$$

Таким образом,

$$D_2 = \ln \left(\frac{V + (1 - \sqrt{2})nb}{V + (1 + \sqrt{2})nb} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{2}{2\sqrt{2}nb} \sum_j n_j (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}) - \right. \quad (27)$$

$$\left. - \frac{n^2 a \alpha}{2\sqrt{2}n^2 b^2} b_i \right).$$

С учетом (25) и (27) получаем из (24) после несложных преобразований

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln \left(Z - \frac{bP}{RT} \right) +$$

$$+ (PV - nRT) \frac{b_i}{Nb} + \ln \left(\frac{V + (1 - \sqrt{2})nb}{V + (1 + \sqrt{2})nb} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{2}{2\sqrt{2}nb} \sum_j n_j (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}) - \right. \quad (28)$$

$$\left. - \frac{n^2 a \alpha}{2\sqrt{2}n^2 b^2} b_i \right).$$

Введя обозначение $B = \frac{bP}{RT}$ и учитывая

$$\frac{V + (1 - \sqrt{2})nb}{V + (1 + \sqrt{2})nb} =$$

$$= \frac{PV / nRT + (1 - \sqrt{2})Pb / RT}{PV / nRT + (1 + \sqrt{2})Pb / RT} =$$

$$= \frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B},$$

$$(PV - nRT) \frac{b_i}{nb} = \left(P \frac{V}{n} - RT \right) \frac{b_i}{b} =$$

$$= \frac{RTb_i}{b} \left(P \frac{V}{nRT} - 1 \right) = \frac{RTb_i}{b} (Z - 1),$$

имеем из (28)

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln(Z - B) + \frac{RTb_i}{b} (Z - 1) +$$

$$+ \ln \left(\frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{2}{2\sqrt{2}nb} \sum_j n_j (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij}) - \right.$$

$$\left. - \frac{n^2 a \alpha}{2\sqrt{2}n^2 b^2} b_i \right).$$

Это выражение после несложных преобразований приводится к виду

$$\ln \phi_i = -\ln(Z - B) + \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times$$

$$\times \left(\frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a\alpha} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right),$$

где $A = \frac{aP}{R^2 T^2}$ и $a_{ij} = (a_j \alpha_j a_i \alpha_i)^{0.5} (1 - k_{ij})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Present and Future Aircraft Noise and Emissions Trends: Working Paper A37-WP/26, EX/9, 21/7/10. Int. Civil Aviation Organization, 2010. 9 p.
2. Палкин В.А. Обзор работ за рубежом по применению альтернативных видов топлива в авиации // Авиационные двигатели. 2021. № 4(13). С. 63.
3. Скибин В.А., Солонин В.И., Палкин В.А. Работы ведущих авиадвигателестроительных компаний в обеспечение создания перспективных авиационных двигателей (аналитический обзор). М.: ЦИАМ, 2010. 673 с.
4. Палкин В.А. Обзор работ в США и Европе по авиационным двигателям для самолетов гражданской авиации 2020–2040-х годов // Авиационные двигатели. 2019. № 3(4). С. 63.
5. Renuva F., Man Z. Low Emission Commercial Aircraft Engine Combustor Development in China: From Airworthiness Requirements to Combustor Design // Procedia Engineering. 2011. V. 17. P. 618.
6. UltraFan. <https://www.rolls-royce.com/innovation/ultrafan.aspx>
7. Strategic Implementation Plan. NASA, 2019. 66 p. <https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/sip-2019-v7-web.pdf>
8. Annex 16. Environmental Protection. V. II. Aircraft Engine Emissions. 4th ed., July 2017. <https://store.icao.int/>

- icao.int/en/annex-16-environmental-protection-volume-ii-aircraft-engine-emissions
9. YJ-2030: Candidate Engine for a Supersonic Business Jet. Undergraduate Engine Design Competition. AIAA Foundation, 2019–2020. https://www.aiaa.org/docs/default-source/uploadedfiles/education-and-careers/university-students/design-competitions/winning-reports-2020/1st-place-2020_georgia_tech_engine_design_report.pdf?sfvrsn=df105ee8_2
 10. *Eggels I.R., Doerr T.* Gas Turbine Combustion Modeling. Lean Combustion and Fuels. Rolls-Royce Deutschland Ltd & co KG, Germany. Australian Combustion Summer School, Sydney, 16–21 December 2018. <https://www.anz-combustioninstitute.org/local/lecturenotes/ACSS2018/Day4-L2-Eggels-Turbines-Fuels-ACSS2018.pdf>
 11. *Herbon J., Aicholtz J., Hsieh S.-Y., Viars P., Birmaher S., Brown D., Patel N., Carper D., Cooper C., Fitzgerald R., Pandalai R., Hong Z.* N+2 Advanced Low NO_x Combustor Technology Final Report. NASA/CR–2017-219410. Cincinnati, Ohio: GE Aviation, 2017.
 12. *Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M., Voisin D.* High Pressure Oxidation of Normal Decane and Kerosene in Dilute Conditions from Low to High Temperature // *J. Chim. Phys.* 1995. V. 92. P. 47.
 13. *Lindstedt R.P., Maurice L.Q.* Detailed Chemical-Kinetic Model for Aviation Fuels // *JPP.* 2000. V. 16. № 2. P. 187.
 14. *Battin-Leclerc F., Fournet R., Glaude P.A., Judenherc B., Warth V., Côme G.M., Scacchi G.* Modeling of the Gas-phase Oxidation of *n*-decane from 550 to 1600 K // *Proc. Combustion Institute.* 2000. V. 28. P. 1597.
 15. *Dean A.J., Penyazkov O.G., Sevruk K.L., Varatharajan B.* Autoignition of Surrogate Fuels at Elevated Temperatures and Pressures // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. P. 2481.
 16. *Dooley S., Won S.H., Heyne J., Farouk T.I., Ju Y., Dryer F. L., Kumar K., Hui X., Sung Ch.-J., Wang H., Oehlschlaeger M.A., Iyer V., Iyer S., Litzinger T.A., Santoro R.J., Malewicki T., Brezinsky K.* The Experimental Evaluation of a Methodology for Surrogate Fuel Formulation to Emulate Gas Phase Combustion Kinetic Phenomena // *Combust. Flame.* 2012. V. 159. P. 1444.
 17. *Матвеев С.Г.* Разработка компонентного состава суррогата авиационного керосина для моделирования рабочего процесса камеры сгорания газотурбинного двигателя // *Вестник Самарского университета.* 2019. Т. 18. № 1. С. 78.
 18. *Kim D., Martz J., Abdul-Nour A., Yu X., Jansons M., Violi A.* A Six-component Surrogate for Emulating the Physical and Chemical Characteristics of Conventional and Alternative Jet Fuels and Their Blends // *Combust. Flame.* 2017. V. 179. P. 86.
 19. *Mao Y., Yu L., Wu Z., Tao W., Wang S., Ruan C., Zhu L., Lu X.* Experimental and Kinetic Modeling Study of Ignition Characteristics of RP-3 Kerosene over Low-to-high Temperature Ranges in a Heated Rapid Compression Machine and a Heated Shock Tube // *Combust. Flame.* 2019. V. 203. P. 157.
 20. *Dryer F.L.* Chemical Kinetic and Combustion Characteristics of Transportation Fuels // *Proc. Combust. Inst.* 2015. V. 35. P. 117.
 21. *Yi R., Chen X., Chen C.P.* Surrogate for Emulating Physicochemical and Kinetics Characteristics of RP-3 Aviation Fuel // *Energy & Fuels.* 2019. V. 33. № 4. P. 2872.
 22. *Yu W., Yang W., Tay K., Zhao F.* An Optimization Method for Formulating Model-based Jet Fuel Surrogate by Emulating Physical, Gas Phase Chemical Properties and Threshold Sooting Index (TSI) of Real Jet Fuel under Engine Relevant Conditions // *Combust. Flame.* 2018. V. 193. P. 192.
 23. Annex 16. Environmental Protection. V. III. Aeroplane CO₂ Emission. 1st ed. July 2017. <https://store.icao.int/en/annex-16-environmental-protection-volume-iii-aeroplane-co2-emissions>
 24. *Luo L., Liu Y.C.* Variation of Gas Phase Combustion Properties of Complex Fuels During Vaporization: Comparison for Distillation and Droplet Scenarios // *Proc. Combust. Institute.* 2021. V. 38. № 2. P. 3287.
 25. *Kim D., Violi A.* On the Importance of Species Selection for the Formulation of Fuel Surrogates // *Proc. Combustion Institute.* 2021. V. 38. № 4. P. 5615.
 26. *Савельев А.М., Савельева В.А., Кадочников И.Н., Козлов В.Е., Кострица С.А., Новаковский Д.В.* Синтетические углеводородные топлива: развитие технологий, проблемы и перспективы применения в авиационных ГТД // *Авиационные двигатели.* 2023. № 2(19). С. 51.
 27. *Иванова А.* Декарбонизация встала на крыло. 2021. <https://neftegaz.ru/analysis/ecology/706031-dekarbonizatsiya-vstala-na-krylo>
 28. Annex 16. Environmental Protection. V. IV. Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation (CORSIA). 1st ed. October 2018. <https://store.icao.int/en/annex-16-environmental-protection-volume-iv-carbon-offsetting-and-reduction-scheme-for-international-aviation-corsia>
 29. CORSIA Default Life Cycle Emissions Value for CORSIA Eligible Fuels https://www.icao.int/environmental-protection/CORSIA/Documents/CORSIA_Eligible_Fuels/ICAO%20document%2006%20-%20Default%20Life%20Cycle%20Emissions%20-%20June%202022.pdf
 30. *Colket M., Heyne J., Rumizen M., Gupta M., Edwards T., Roquemore W., Andac G., Boehm R., Lovett J., Williams R., Condevaux J., Turner D., Rizk N., Tishkoff J., Li C., Moder J., Friend D., Sankaran V.* Overview of the National Jet Fuels Combustion Program // *AIAA Journal.* 2017. V. 55. № 4. P. 1.
 31. *Huber M.L., Smith B.L., Ott L.S., Bruno T.J.* Synthetic Aviation Fuel S-8: Explicit Application of the Advanced Distillation Curve // *Energy & Fuels.* 2008. V. 22. № 2. P. 1104.
 32. *Bruno T.J., Huber M.L.* Evaluation of the Physicochemical Authenticity of Aviation Kerosene Sur-

- rogate Mixtures. Part 2: Analysis and Prediction of Thermophysical Properties // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. № 8. P. 4277.
33. Huber M.L., Lemmon E.W., Bruno T.J. Surrogate Mixture Models for the Thermophysical Properties of Aviation Fuel Jet-A // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. № 6. P. 3565.
 34. Mueller C.J., Canella W.J., Bruno T.J., Bunting B., Dettman H.D., Franz J.A., Huber M.L., Natarajan M., Pitz W.J., Ratcliff M.A., Wright, K. Methodology for Formulating Diesel Surrogate Fuels with Accurate Compositional, Ignition Quality, and Volatility Characteristics // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. № 6. P. 3284.
 35. Huber M.L., Bruno T.J., Chirico R.D., Diky V., Kazakov A.F., Lemmon E.W., Muzny C.D., Frenkel M. Equations of State on Demand: Application for Surrogate Fuel Development // *Int. J. Thermophys.* 2011. V. 32. № 3. P. 596.
 36. Harries M., Huber M.L., Bruno T.J. A Distillation Approach to Phase Equilibrium Measurements of Multicomponent Fluid Mixtures // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. № 8. P. 7908.
 37. Slavinskaya N.A., Zizin A., Aigner M. On Model Design of a Surrogate Fuel Formulation // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 2010. V. 132. № 11. P. 111501.
 38. Vella J.R., Marshall B.D. Prediction of the Distillation Curve and Vapor Pressure of Alcohol–Gasoline Blends Using Pseudocomponents and an Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 17. P. 8361.
 39. Peng D.-Yu, Robinson D.B. A New Two-constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 1976. V. 15. № 1. P. 59.
 40. Aspen Hybrid. <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys>
 41. DWSIM. <https://dwsim.org/>
 42. Honeywell’s UniSim Design Suite. <https://hcenews.honeywell.com/unisim-design-free-trial>
 43. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. ASTM Standard D 86-04b. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2004.
 44. Geber E., Rodriguez C., Karathanassis I.K., Lopez-Pintor D., Manin J., Pickett L., Gavaises M. A General Predictive Methodology for Fuel–Mixture Properties up to Supercritical Conditions // *Fluid Phase Equilibria*. 2023. V. 574. P. 113888.
 45. Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations / Ed. Sandler S.: N.Y.: Dekker, 1994, 686 p.
 46. Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures / Eds. Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J. Amsterdam: Elsevier, 2000. 928 p.
 47. Poling B.E., Prausnitz J.M., O’Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 2001. 803 p.
 48. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002. 575 с.
 49. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., Swihart M.T. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. N.Y.: McGraw-Hill Education, 2005. 769 p.
 50. Green D.W., Perry R.H. Perry’s Chemical Engineers’ Handbook. 8th ed. McGraw-Hill. 2008. 2735 p.
 51. Дэннис Д., Шнабель Р. Численные метода безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. М.: Мир, 1988. 440 с.
 52. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Спр. в 10 т. / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ АН СССР, 1971–1979.
 53. Chueh P.L., Prausnitz J.M. Vapor–Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures // *American Institute Chem. Eng. J.* V. 13. № 6. P. 1099.
 54. Nishiumi H., Arai T., Takeuchil K. Generalization of the Binary Interaction Parameter of the Peng–Robinson Equation of State by Component Family // *Fluid Phase Equilibria*. 1988. V. 42. P. 43.
 55. Bullin K.A., Krouskop P.E. Compositional Variety Complicates Processing Plans for US Shale Gas // *Oil & Gas Journal*. 2009. V. 107. № 10. P. 50.
 56. Davis P., Bertuzzi A., Gore T., Kurata F. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1954. Iss. 201 (Tech. Publ. № 3917) P. 37.
 57. Bruno T.J. Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 1. A Composition-Explicit Approach // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 12. P. 4371.
 58. Bruno T.J., Smith B.L. Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 2. Application to Aerospace/Aviation Fuels RP-1 and S-8 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 12. P. 4381.
 59. Dooley S., Heyne J., Won S.H., Dievart P., Ju Y., Dryer F.L. On the Importance of a Cycloalkane Functionality in the Combustion Kinetics of a Real Liquid // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. № 12. P. 7649.
 60. Dooley S., Won S.H., Chaos M., Heyne J., Ju Y., Dryer F.L., Kumar K., Sung C.-J., Wang H., Oehlschlaeger M.A. A Jet Fuel Surrogate Formulated by Real Fuel Properties // *Combust. Flame*. 2010. V. 157. P. 2333.
 61. Won S.H., Haas F.M., Dooley S., Edwards T., Dryer F.L. Reconstruction of Chemical Structure of Real Fuel by Surrogate Formulation Based upon Combustion Property Targets // *Combust. Flame*. 2017. V. 183. P. 39.
 62. Kim D., Martz J., Violi A. A Surrogate for Emulating the Physical and Chemical Properties of Conventional Jet Fuel // *Combust. Flame*. 2014. V. 161. P. 1489.
 63. Kim D., Violi A. Hydrocarbons for the Next Generation of Jet Fuel Surrogates // *Fuel*. 2018. V. 228. P. 438.
 64. Iso-octane. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/5682>
 65. Zhao J., Zhang R. Proton Transfer Reaction Rate Constants between Hydronium Ion (H₃O⁺) and Volatile Organic Compounds // *Atmospheric Environment*. 2004. V. 38. № 14. P. 2177.

66. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.L. 90th ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2009. 2804 p.
67. Calculated Electric Dipole Moments. <https://cccbdb.nist.gov/dipole2x.asp>
68. Zapata J.C., McKemmish L.K. Computation of Dipole Moments: A Recommendation on the Choice of the Basis Set and the Level of Theory // *J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 124. P. 7538.
69. Edwards T. Reference Jet Fuels for Combustion Testing // 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting, 9–13 January 2017, Grapevine, Texas. 58 p.
70. Дубовкин Н.Ф. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив. М.: Химия, 1985. 239 с.
71. Jia-Qi X., Jun-Jiang G., Ai-Ke L., Jian-Li W., Ning-Xin T., Xiang-Yuan L. Construction of Auto-ignition Mechanisms for the Combustion of RP-3 Surrogate Fuel and Kinetics Simulation // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2015. V. 31. № 4. P. 643.
72. Zheng D., Yu W.-M., Zhong B.-J. RP-3 Aviation Kerosene Surrogate Fuel and the Chemical Reaction Kinetic Model // *Acta Phys. – Chim. Sin.* 2015. V. 31. № 4. P. 636.
73. Civil Jet Fuel. Grades and Specifications. <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aviation-fuel/civil-jet-fuel-grades.html>
74. Yin Y.-C., Zhu, Y.-L., Xiong C.-J., Pan Y.-J. Preparation and Performance Evaluation of the RP-3 Modified Aviation Fuel // *Chem. Eng.* 2012. № 6. P. 10.
75. Zschocke A., Scheuermann S., Ortner J. High Biofuel Blends in Aviation (HBBA). ENER/C2/2012/420-1, 2012. Interim report. https://aireg.de/wp-content/uploads/2015/03/20150327_studie.pdf
76. Rumizen M.A. Qualification of Alternative Jet Fuels // *Front. Energy Res.* 2021. V. 9. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.760713/full>
77. Co-Processing Provision Approved and Added to ASTM 1655 Annex A1, Enables Renewable Feedstocks in Jet Fuel. 2018. <https://www.caafi.org/news/NewsItem.aspx?id=10408>
78. Naik C., Puduppakkam K., Modak A., Meeks E., Wang Y., Feng Q., Tsotsis T. Detailed Chemical Kinetic Mechanism for Surrogates of Alternative Jet Fuels // *Combust. Flame.* 2011. V. 158. № 3. P. 434.
79. Mawid M. Development of a Detailed Chemical Kinetic Mechanism for JP-8 & Fischer–Tropsch-derived Synthetic Jet Fuels // 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2007. 24 p.

УДК 574.46

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

© 2024 г. Б. М. Смирнов

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**E-mail: bmsmirnov@gmail.com*

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

На основе данных научных центров и результатов долгосрочных научных проектов проанализированы тепловое состояние Земли и глобальные процессы, протекающие в атмосфере и на поверхности. Анализ выполнен в форме числовых оценок, и на их основе построена физическая картина глобальных процессов с участием углерода и углекислого газа. Показано, что парниковый эффект за счет антропогенного углекислого газа, инжектируемого в атмосферу, не является главной причиной наблюдаемого в последние десятилетия роста глобальной температуры, который в свою очередь мал по сравнению с изменениями в прошлом. Рост концентрации углекислого газа в атмосфере при ее современных значениях не влияет на здоровье человека, но увеличивает эффективность фотосинтеза, так что урожаи сельскохозяйственных культур за индустриальный период выросли в полтора раза. Истощение ресурсов ископаемых газа и нефти в этом веке делает актуальной задачу производства синтетического жидкого и газообразного топлива из угля. Показано, что замена метана как топлива водородом наряду с низкой эффективностью ведет также к большим рискам при массовом использовании.

DOI: 10.31857/S0040364424040147

ВВЕДЕНИЕ

Под углеродной энергетикой понимается производство энергии в результате сжигания горючих полезных ископаемых, т.е. угля, нефти и газа. Это наиболее дешевая энергия, и поэтому на ее долю в настоящее время приходится около 80% производимой энергии [1]. Однако вклад углеродной энергетикой в производство мировой энергии уменьшается со временем. Более того, величина производимой энергии для каждого типа углеродной энергетикой достигает максимума и далее ее мощность убывает. Так, максимум производства энергии за счет сжигания угля достиг максимума в 2013 г., для нефти он ожидается в 2025 г., а для газа — в 2035 г. [2].

При этом энергия, производимая или расходуемая в течение года, увеличилась с 2.3×10^{18} Дж в 1971 г. до 6.6×10^{18} Дж в 2019 г., т.е. она росла со скоростью 2% в год [3]. Это соответствует скорости роста добычи горючих полезных ископаемых — удвоению скорости добычи примерно за 40 лет. Отметим, что скорость роста населения в последние десятилетия составляла 1.5% в год [4], т.е. энергия на душу населения увеличивалась в это время.

Одной из основных особенностей современной энергетикой является быстрый рост так называемой возобновляемой энергетикой, включающей использование энергии Солнца и ветра. Появление и развитие новых видов энергии естественно и в процессе существования цивилизации происходило неоднократно. Однако возобновляемая энергетикой развивается невиданными темпами, так что производство энергии с использованием ветра увеличивалось с 2012 по 2021 гг. со скоростью 12% в год, а скорость роста солнечной энергетикой составляла в этот период 16% в год [5]. Тем не менее вклад возобновляемой энергетикой в полное производство энергии пока невелик. В частности, 71% электрической энергии, произведенной в 2022 г., обеспечила углеродная энергетикой, тогда как вклад возобновляемых видов энергии составил 12% (4.5% — солнечная и 7.5% — ветровая) [6].

Данные цифры характеризуют современное состояние и развитие современной мировой энергетикой. Основным видом является углеродная энергетикой, которая, по прогнозам, даже в 2050 г. обеспечит 43% производимой

энергии [2]. Поскольку возобновляемая энергетика работает только в подходящую погоду, она должна совмещаться с углеродной энергетикой. По сути дела, в углеродной энергетике используется химическая энергия, находящаяся в недрах Земли и полученная из солнечной энергии в прошлом.

Продуктом углеродной энергетике является углекислый газ, образуемый при сжигании ископаемых топлив. В результате этого процесса за время жизни нескольких поколений концентрация углекислого газа в атмосфере заметно увеличивается. Это приводит к интенсификации процесса фотосинтеза, процесса превращения углекислого газа в биомассу под действием солнечного излучения, поскольку оптимальные условия для этого процесса отвечают существенно более высокому содержанию углекислого газа в атмосферном воздухе. Наряду с этим, рост концентрации углекислого газа в атмосфере вызывает опасения, так как при этом меняются оптические свойства атмосферы в инфракрасной области спектра, что приводит к усилению парникового эффекта на Земле и увеличению глобальной температуры. Далее подробно проанализируются эти проблемы.

Отношение к развитию углеродной энергетике, которое пропагандируется средствами массовой информации, убеждает население в опасности углеродной энергетике, поскольку ее продуктом является углекислый газ, рост концентрации которого в атмосфере способствует потеплению на планете, наблюдаемому в последние десятилетия. Одной из целей данной статьи является опровержение этого утверждения на основе достоверной цифровой информации, полученной в ряде научных центров и при выполнении международных научных программ. Так, предметом данной статьи является круг проблем, связанных с влиянием выбросов углекислого газа в атмосферу на окружающую среду и условия существования человека. Кроме того, рассматриваются другие проблемы углеродной энергетике в плане развития современной энергетике.

ЭВОЛЮЦИЯ УГЛЕРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Сначала, основываясь на данных информационного центра «Our World in Data» [7], представим современное состояние углеродной энергетике и ее эволюцию в прошедшую четверть 21-го в. Наряду с сжиганием горючих ископаемых, к углеродной энергетике относится сжигание других органических соединений, в частности дров и мусора. Последнее дает вклад менее 3% в суммарное расходование глобальной энергии.

Поэтому для простоты далее пренебрегаем этой частью и под углеродной энергетикой будем понимать выделение энергии при сжигании горючих полезных ископаемых, т.е. угля, нефти, газа.

На рис. 1 даются значения выработанной в течение года глобальной энергии, которая просуммирована по всем видам или относится к углеродной энергетике. Суммарная мощность мировой индустрии составляет 2.0×10^{13} Вт, что на четыре порядка величины меньше мощности 1.7×10^{17} Вт солнечного излучения в видимой области спектра, которое попадает в атмосферу Земли.

Рис. 2 содержит значения энергии, произведенной для каждого вида углеродной энергетике. При этом нефть является основным источником энергии для транспорта, который включает железнодорожные, водные, автомобильные и авиаперевозки, причем для каждого из них используется определенный продукт переработки нефти. Отметим провалы на рис. 1, 2, отвечающие кризису 2008 г., а также периоду эпидемии ковида-19 в 2019–2020 гг.

При экспоненциальной зависимости от времени для вырабатываемой энергии и сохране-

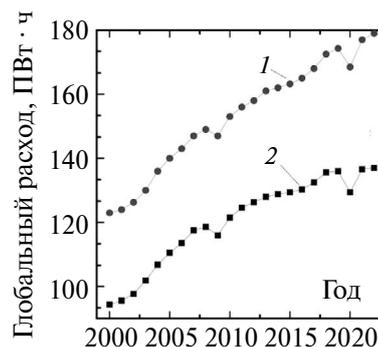


Рис. 1. Годовое мировое производство энергии: 1 – суммарное, 2 – в результате сжигания горючих полезных ископаемых [7].

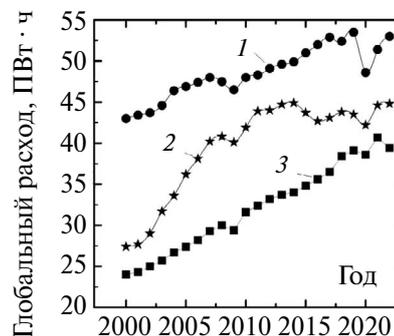


Рис. 2. Годовое мировое производство энергии за счет горючих полезных ископаемых [7]: 1 – нефть, 2 – уголь, 3 – газ.

нии представленных выше значений суммарной и парциальных энергий, выработанных индустрией в 2000 и 2022 гг., время удвоения для суммарной вырабатываемой энергии составит 49 лет, время удвоения за счет угля или газа — 31 год, а время удвоения производимой энергии за счет сжигания нефти — 73 года.

На рис. 3 приводится доля энергии, вырабатываемой в рамках глобальной углеродной энергетики, по отношению к суммарной производимой и расходуемой энергии. Углеродная энергетика вносит наибольший вклад в производство энергии и останется основным видом производства энергии в течение долгого времени. Доля энергии, производимой в рамках углеродной энергетики с использованием перечисленных топлив, представлена на рис. 4. Таким образом, вклады в углеродную энергетика со стороны нефти, угля, газа сравнимы, однако указанная последовательность ископаемых топлив сохраняется в течение рассматриваемого диапазона времени.

Отметим ограниченную точность используемой информации. Например, согласно данным [8], доля ископаемого топлива в производстве мировой энергии составляет 82%. Тем не менее представленные выше графики по энергетике

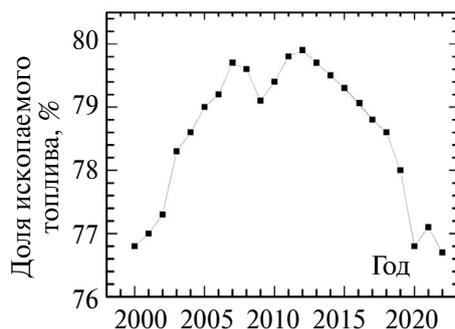


Рис. 3. Доля углеродной энергетики в производстве суммарной энергии [7].

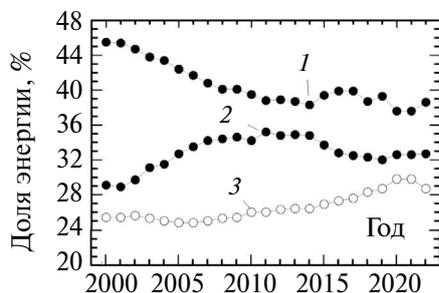


Рис. 4. Доля разных горючих полезных ископаемых в производстве энергии в рамках углеродной энергетики [7]: 1 — нефть, 2 — уголь, 3 — газ.

мировой индустрии основаны на тщательном анализе данных, используемых далее.

Из совокупности представленных зависимостей следует, что рассмотренные параметры, относящиеся к углеродной энергетике, мало менялись за последние десятилетия. В рамках углеродной энергетики вырабатывается около 80% мировой энергии, и эта доля будет падать со временем. Тем не менее в 21-м в. углеродная энергетика будет играть важную, если не определяющую, роль в производстве энергии.

УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ В АТМОСФЕРЕ

Продуктом углеродной энергетики является углекислый газ, который выбрасывается в атмосферу и влияет на условия жизни человека. В природе существует равновесие между углекислым газом атмосферы и углеродом биосферы, которую в основном составляют растения на поверхности Земли и водоросли в океанах. В результате дыхания и гниения растений происходит окисление углерода, который в виде углекислого газа попадает в атмосферу. Обратным является процесс фотосинтеза, в результате которого углерод из углекислого газа атмосферы переходит в биосферу.

Осреднение относящимся к углеродному равновесию данных с учетом результатов углеродного проекта [9–11] показывает, что в биосфере находится примерно 1240 млрд т углерода, а в атмосфере в составе углекислого газа присутствует 790 млрд т углерода [12]. В результате фотосинтеза 210 млрд т углерода в год переходит из атмосферы в биосферу. Точность этих данных оценивается в 20%. Отсюда, в частности, следует, что, время нахождения молекулы углекислого газа в атмосфере составляет 4 года [13].

Доставая горючее топливо из недр Земли и включая его в равновесие между поверхностью Земли и атмосферой, человек увеличивает общую массу углерода, участвующего в рассматриваемом равновесии. Учитывая, что ежегодная добыча горючих полезных ископаемых составляет примерно 10 млрд т, получаем, что естественный поток углерода в атмосферу превышает антропогенный примерно в 20 раз [14]. Однако за время с начала индустриального периода (примерно 300 лет) это привело к увеличению биомассы и концентрации углекислого газа в атмосфере в 1,5 раза. Численные значения параметров рассматриваемого равновесия с источниками представлены далее.

Рассмотрим рост концентрации углекислого газа в атмосфере согласно измерениям. Наиболее точные и надежные измерения концентрации углекислого газа в атмосфере производятся в обсерватории Мауна Лоа (Гавайи, США) [15].

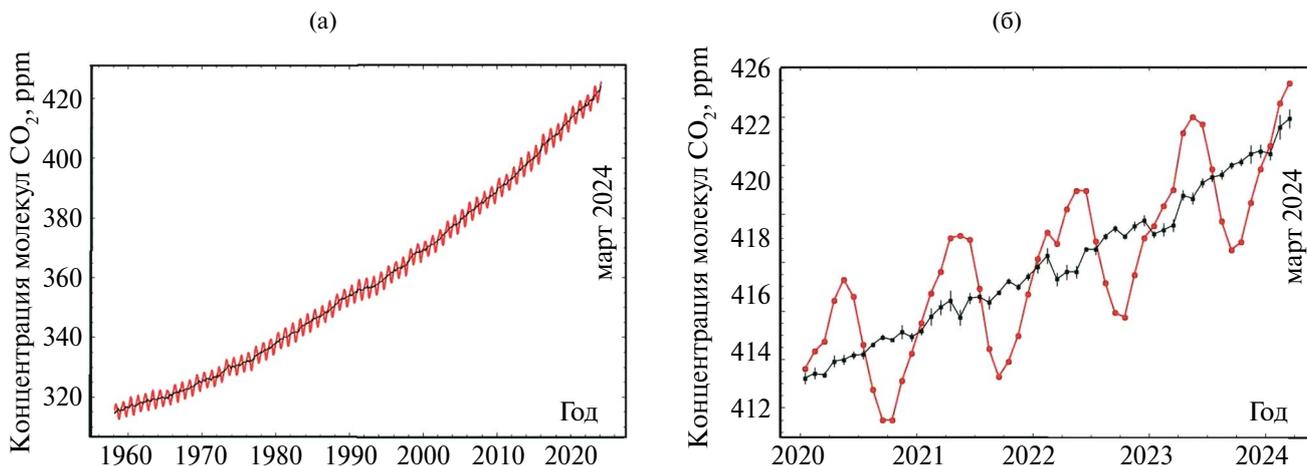


Рис. 5. Выраженная в ppm концентрация молекул углекислого газа в атмосфере Земли согласно мониторингу, выполняемому в обсерватории Мануа Лоа, с осреднением за месяц и за год в течение всего времени существования обсерватории (а) и за последние пять лет (б) [16].

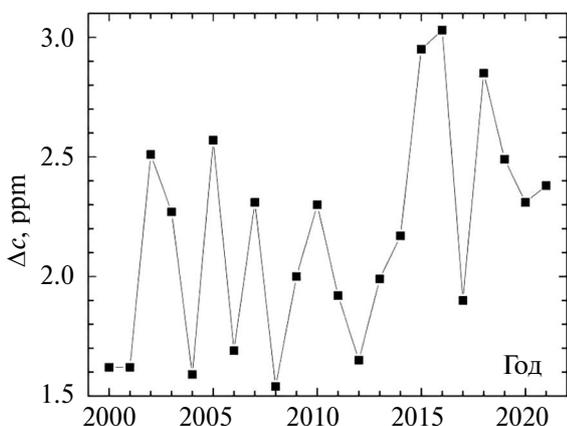


Рис. 6. Годовой рост концентрации молекул углекислого газа в атмосфере в настоящее время [17].

Эта обсерватория находится на плоскогорье на высоте 3400 м и вдали от источников и поглотителей углекислого газа, что обеспечивает высокую точность измерений, которые проводятся с 1959 г. На рис. 5 представлена эволюция концентрации молекул углекислого газа в атмосфере в единицах ppm (1 ppm означает одну молекулу углекислого газа на миллион молекул воздуха). Наблюдаемые на этом рисунке сезонные осцилляции концентрации молекул углекислого газа в атмосфере отражают сезонный характер фотосинтеза, который в большей степени происходит в Северном полушарии.

За время измерений изменилась не только сама концентрация с 316 ppm в 1959 г. до 420 ppm в 2023 г., но и ее ежегодный прирост. Значения этого прироста представлены на рис. 6. Как следует из представленных данных

измерений, проведенных в обсерватории Мануа Лоа, за время с начала индустриального периода концентрация атмосферного углекислого газа увеличилась примерно в полтора раза. Если исключить сезонные флуктуации, скорость изменения концентрации молекул углекислого газа в атмосфере, согласно данным рис. 6, в настоящее время аппроксимируется в среднем зависимостями (ppm/год)

$$\frac{dc(\text{CO}_2)}{dt} = (2.4 \pm 0.4),$$

$$\frac{d \ln c(\text{CO}_2)}{dt} = (6.0 \pm 0.5).$$

Из них, в частности, следует, что при современной скорости увеличения концентрации углекислого газа в атмосфере время, за которое эта концентрация удвоится, составляет примерно 130 лет.

К измерениям концентрации углекислого газа в атмосфере добавим результаты анализа потоков углерода между сушей, океанами и атмосферой от начала индустриального периода до настоящего времени, который проводится в рамках глобального углеродного проекта [9] на протяжении почти десяти лет. При этом масса углерода измеряется в единицах Гт С, или 10^{15} г углерода. Для атмосферы Земли связь между единицами измерения такая: 1 ppm = 2.124 Гт С.

Отметим, что здесь рассматривается углеродное равновесие между атмосферой, сушей и океанами в масштабах времен, составляющих десятки и сотни лет. За эти времена углерод, находящийся в виде горючих ископаемых в недрах Земли, или углекислый газ, образующий химическую связь с почвой, не участвуют

в этом равновесии. Поэтому суммарная масса углерода, находящегося в биомассе на суше и в океанах, а также в составе атмосферного углекислого газа, сохраняется. Рис. 7 показывает долю углерода, который содержится в атмосферном углекислом газе. Поскольку углеродное равновесие поддерживается процессом фотосинтеза, который в свою очередь зависит от покрытия поверхности Земли лесами, эта доля может уменьшаться со временем из-за вырубки лесов, определяющих массу переработанного углекислого газа в результате фотосинтеза, но увеличивается с ростом концентрации углекислого газа в атмосфере.

Сопоставим данные глобального углеродного проекта и измерения концентрации углекислого газа в атмосфере. В 2021 г. выбросы углекислого газа в атмосферу главным образом в результате сжигания горючего топлива и в малой степени в процессе производства цемента составляют 10.9 ± 0.8 Гт С. При этом увеличение массы углерода в атмосфере в составе атмосферного углекислого газа в течение 2021 г. составило 5.2 ± 0.2 Гт С, что соответствует увеличению концентрации углекислого газа в атмосфере на 2.5 ± 0.1 ppm [16]. Сопоставление разных способов определения параметров углеродного равновесия показывает их точность. Отсюда следует, в частности, что в атмосфере остается $48 \pm 5\%$ инжектируемого в атмосферу углекислого газа.

Полученное значение доли углерода, который остается в атмосфере после выброса в нее углекислого газа, в пределах ошибки соответствует данным рис. 7. При этом непосредственное измерение концентрации углекислого газа

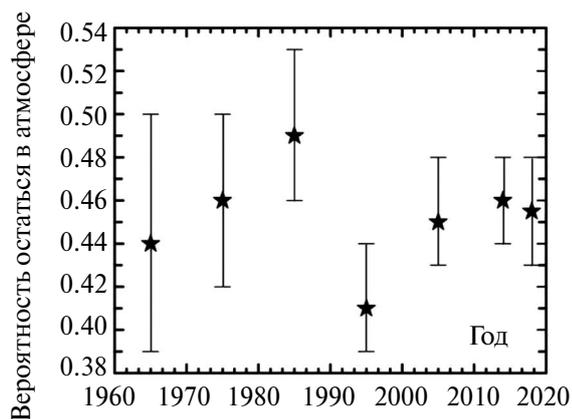


Рис. 7. Доля углерода, который после извлечения из недр Земли в виде горючих ископаемых переходит в углекислый газ атмосферы с последующим переходом в атмосферу и биомассу; выбросы углекислого газа в атмосферу относятся к соответствующему десятилетию и к 2018 г. [10, 11].

в атмосфере включает сезонные флуктуации этой величины, тогда как баланс массы углерода дает ее перераспределение между атмосферой, сушей и океанами. При определении доли углерода, который остается в атмосфере после инъекции углекислого газа в атмосферу, предполагалось, что время изменения выбрасываемой массы углерода в атмосферу велико по сравнению со временем нахождения пробной молекулы углекислого газа в атмосфере.

В результате проведенного анализа получается, что рост концентрации углекислого газа в атмосфере имеет антропогенную природу и в основном определяется сжиганием ископаемого топлива в рамках углеродной энергетики. Это топливо берется из недр Земли и далее включается в равновесие углерода между атмосферой, сушей и океанами.

РОСТ ГЛОБАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СО ВРЕМЕНЕМ

Средства массовой информации убеждают население, что главной опасностью в будущем является потепление на планете. Это преподносится как результат деятельности углеродной энергетики, связанной со сжиганием ископаемого топлива, которое приводит к росту концентрации углекислого газа в атмосфере. Поэтому дополнительный углекислый газ вызывает усиление парникового эффекта атмосферы и повышение температуры на поверхности Земли.

В дополнение к этому парижское соглашение 2015 года по климату [18] объявляет критическим увеличение на 2°C глобальной температуры, т.е. осредненной по времени и Земному шару. Ниже показана ложность этих утверждений, поскольку они противоречат многолетним палеонтологическим исследованиям. Действительно, за время более 2 млрд лет, в течение которого средняя температура Земли находилась в коридоре 20°C [19], а амплитуда колебания температуры в ледниковых циклах в последние миллион лет равна примерно 12°C [20, 21].

При анализе эволюции глобальной температуры в настоящее время ориентируются на результаты института космических исследований НАСА [22], в котором был разработан алгоритм анализа эволюции глобальной температуры путем сравнения не самих глобальных температур, а разности температур в данной географической точке в данный момент времени, но в разные годы, для чего используются измерения нескольких тысяч метеостанций, а также спутников в последние десятилетия [23]. Такой алгоритм позволяет снизить флуктуации в изменении глобальной температуры с градусов до примерно 0.2°C .

Это позволило определить эволюцию глобальной температуры за последние полтора века, которая представлена на международной панели изменения климата [24, 25]. Далее этот подход использовался другими организациями, которые получили близкие результаты для эволюции глобальной температуры. Эволюция глобальной температуры в течение указанного периода имеет немонотонный характер и не коррелирует с ростом концентрации углекислого газа в атмосфере. Отсюда следует вывод, что изменения, связанные с атмосферным углекислым газом, не являются главным фактором в эволюции глобальной температуры.

Убирая флуктуации в эволюции глобальной температуры, установленной в результате осреднения данных метеостанций и спутников, получаем эволюцию глобальной температуры, представленную на рис. 8. Изменение характера теплового состояния нашей планеты произошло в 1980-х гг.

Оставив в стороне дискуссию о причине обнаруженного изменения, отметим, что из данных по эволюции глобальной температуры после 1980-х гг. имеем

$$\frac{d\Delta T}{dt} = (17 \pm 3) \text{ мК/год}, \quad (1)$$

где ΔT – изменение глобальной температуры. Такая скорость роста глобальной температуры соответствует ее повышению на 1°C примерно за 60 лет. При этом со второй половины 19-го в. глобальная температура увеличилась примерно на 1°C, согласно обработке данных метеостанций. Как видно, происходящие изменения глобальной температуры не представляют опасности для ближайших поколений.

Хотя использование глобальной температуры как параметра, описывающего тепловое со-

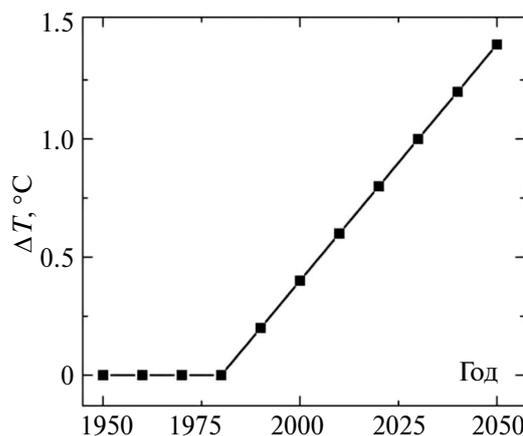


Рис. 8. Упрощенный характер эволюции глобальной температуры в последние десятилетия в результате исключения флуктуаций [12].

стояние Земли, является грубым, оно позволяет проанализировать качественный характер связанных с ним изменений. Более точным будет описание теплового состояния Земли, разделенной на океаны и сушу, а также Северное и Южное полушария.

Анализируя данные табл. 1, находим, что наибольшее потепление земной поверхности происходит на суше в Северном полушарии, где находится основная часть производства и реализуется наиболее эффективный фотосинтез. Это является косвенным свидетельством того, что данные изменения происходят в результате деятельности человека, меняющей излучательные параметры поверхности Земли в инфракрасной области спектра, а также влияющей на характер фотосинтеза.

Среднее отношение увеличений средних температур над сушей и над океанами как в Северном, так и в Южном полушариях составляет

Таблица 1. Изменение глобальной температуры (в °С) по отношению к средней температуре Земли в 20-м в. [26–28]

Регион	Время	Суша	Океан	Суша + океан
Северное полушарие	май 2018 г.	1.27	0.69	0.91
	май 2019 г.	1.25	0.81	0.93
	январь–декабрь 2021 г.	1.54	0.89	1.09
	январь–июль 2022 г.	1.54	0.81	1.09
Южное полушарие	май 2018 г.	1.06	0.54	0.62
	май 2019 г.	1.13	0.69	0.77
	январь–декабрь 2021 г.	0.86	0.54	0.59
	январь–июль 2022 г.	0.88	0.57	0.62
Оба полушария	май 2018 г.	1.21	0.60	0.77
	май 2019 г.	1.16	0.73	0.85
	январь–декабрь 2021 г.	1.35	0.65	0.84
	январь–июль 2022 г.	1.36	0.67	0.86

1.7 ± 0.2 . Это противоречит концепции, озвучиваемой мировым сообществом, согласно которой наблюдаемый рост глобальной температуры определяется парниковым эффектом за счет роста концентрации атмосферного углекислого газа. Характерное время перемешивания углекислого газа в пределах Северного или Южного полушарий равно примерно неделе, тогда как типичное время нахождения молекулы углекислого газа в атмосфере составляет четыре года. Поэтому, если бы накопление углекислого газа в атмосфере было причиной наблюдаемого роста глобальной температуры, это изменение температуры было бы одинаковым для суши и океанов.

ПАРНИКОВЫЙ ЭФФЕКТ В АТМОСФЕРЕ

Парниковый эффект атмосферы реально означает участие теплового излучения атмосферы в энергетическом балансе Земли и ее атмосферы, причем одним из парниковых компонентов, создающих направленное на поверхность Земли излучение в инфракрасной области спектра, является углекислый газ. Соответственно, увеличение концентрации атмосферного углекислого газа приводит к изменению теплового баланса Земли и увеличению ее температуры. Целью данной работы является выяснение связи между повышением глобальной температуры и ростом концентрации углекислого газа в атмосфере численно, поскольку, согласно средствам массовой информации, наблюдаемый рост глобальной температуры связан с выбросами углекислого газа как продукта углеродной энергетики.

Особенность излучения молекул атмосферы состоит в том, что при атмосферном давлении спектр излучения, создаваемого молекулами, состоит из отдельных уширенных спектральных линий, причем ширина этих спектральных линий меньше, чем разность частот для соседних линий. Соответственно, спектр излучения атмосферы представляет собой совокупность большого числа отдельных спектральных линий, причем оптическая толщина атмосферы в центрах соседних линий в десятки и сотни раз превышает оптическую толщину при частотах, находящихся между соседними линиями. Поэтому при расчете потоков излучения атмосферы используется модель «линия за линией» [29, 30], в рамках которой вычисления производятся на каждой частоте отдельно, что позволяет учесть особенности спектра эмиссии атмосферы.

В процессе излучения атмосферы поддерживается термодинамическое равновесие между состояниями молекул и полем излучения.

Это равновесие определяется относительно высоким давлением воздуха в атмосфере и большими временами излучательных переходов для возбужденных колебательных и вращательных состояний молекул. При этих условиях возбужденные молекулы, образуемые при поглощении фотонов, распадаются далее в результате столкновений с молекулами воздуха, тогда как фотоны, составляющие поток излучения атмосферы, возникают в результате излучения возбужденных молекул, образуемых при столкновениях. Термодинамическое равновесие существенно упрощает анализ рассматриваемого процесса, поскольку температура излучения, испускаемого из заданной области пространства, равна ее локальной температуре.

Поскольку радиус Земли на три порядка величины превышает толщину слоя атмосферы, ответственного за ее эмиссию, то излучающий слой можно рассматривать как плоский слабо неоднородный (по температуре) слой воздуха. Слабая неоднородность позволяет привести поток излучения из слабо неоднородного слоя газа к потоку излучения из слоя с постоянной температурой по высоте путем введения эффективной температуры излучения T_{ω} для каждой частоты излучения ω .

Учет этих особенностей теплового излучения атмосферы и данных по излучательным параметрам парниковых молекул, содержащихся в банке данных HITRAN [31–33], позволяет рассчитать потоки молекулярного излучения из атмосферы на поверхность Земли на основе численных методов. В такой расчет необходимо заложить плотности и их высотные профили для парниковых молекулярных компонентов, а также высотный профиль температуры. Потоки излучения из атмосферы на поверхность Земли для атмосферы с осредненными параметрами представлены в табл. 2.

Основными парниковыми компонентами атмосферы, которые определяют излучение реальной атмосферы, являются молекулы воды и углекислого газа, а также микрокапли воды, которые образуют облака. Дополнительными парниковыми компонентами являются CH_4 , N_2O , O_3 . Высотные профили молекулярных компонентов могут быть определены в рамках модели стандартной атмосферы [34] или заданы при специальных условиях. Однако соответствующая информация для облаков, которые состоят из микрокапель воды среднего размера (6–10 мкм), отсутствует.

Микрокапли воды являются эффективными излучателями в инфракрасной области спектра. Облака при этом образуются случайным образом, относительно быстро перемещаются

Таблица 2. Потоки излучения, которые создаются указанными оптически активными компонентами атмосферы и поглощаются поверхностью Земли, а также вклад этих компонентов в поток излучения, формируемый атмосферой [35, 36]

Компонент	Концентрация	Поток, Вт/м ²	Доля, %
Молекулы Н ₂ О	1.7%	214	64
Облака	—	61	18
Молекулы СО ₂	416 ppm	56	17
Молекулы СН ₄	1.9 ppm	1.6	0.5
Молекулы N ₂ O	0.25 ppm	1.2	0.4
Молекулы О ₃	25 ppb	0.5	0.1

в атмосфере и имеют ограниченное время жизни, что затрудняет расчет потоков излучения атмосферы. В случае стандартной атмосферы [24] некоторую информацию об излучении облаков можно получить, сравнивая проинтегрированный по частотам поток излучения атмосферы на поверхность Земли, который создается парниковыми молекулами и рассчитан, как это описано выше, а также измеренный поток теплового излучения на поверхность Земли как элемент энергетического баланса Земли.

В рамках рассмотренных проблем реалистичной моделью, описывающей тепловое излучение атмосферы и учитывающей участие в этом облаков, является модель плотного облака, для которой облака расположены в атмосфере, начиная с некоторой высоты, выше которой атмосфера становится оптически плотной. Значение этой высоты атмосферы следует из суммарного потока излучения атмосферы на поверхность Земли, но эти потоки несколько различаются для разных источников энергетического баланса планеты. Это приводит к погрешностям в рассчитанных потоках излучения атмосферы.

Алгоритм расчета параметров излучения атмосферы для модели стандартной атмосферы [34] был разработан в [35, 36], а в [37] была создана профессиональная программа для расчета теплового излучения атмосферы в рамках модели плотного облака, где потоки излучения атмосферы, как парциальные, так и суммарные, определяются введенными в программу параметрами парниковых компонентов. Если в [36] использовалось около тысячи молекулярных излучательных переходов, в компьютерную программу [37], разработанную Д.А. Жилиевым, включено более десяти тысяч спектральных линий. Упрощение линейчатой структуры излучения атмосферы во многих климатических моделях может привести к принципиальным ошибкам.

Проанализируем рост глобальной температуры в результате увеличения концентрации

углекислого газа в атмосфере. Считая, что рост глобальной температуры коррелирует с ростом концентрации углекислого газа в атмосфере, находим на основании формулы (1) увеличение глобальной температуры ΔT (в °С) при удвоении концентрации углекислого газа:

$$\Delta T = 2.1 \pm 0.4. \quad (2)$$

Изменение глобальной температуры пропорционально изменению потока излучения из атмосферы на поверхность Земли. Расчет парникового эффекта для реальной атмосферы, т.е. увеличения глобальной температуры, при удвоении концентрации углекислого газа в стандартной атмосфере в соответствии с рассмотренным выше алгоритмом дает [36, 37]

$$\Delta T = 0.6 \pm 0.3. \quad (3)$$

Сравнение формул (2) и (3) показывает, что вклад парникового эффекта в изменение глобальной температуры за счет увеличения концентрации углекислого газа в атмосфере составляет примерно 30%. Из этого следует, что выбросы углекислого газа в атмосферу не являются основной причиной наблюдаемого роста глобальной температуры, что показывает ложность точки зрения, транслируемой средствами массовой информации.

В результате получаем, что парниковый эффект за счет роста концентрации углекислого газа в атмосфере не является основным фактором потепления планеты, тогда как климатические модели ведут к другим выводам. Статистическое осреднение результатов расчетов в рамках климатических моделей, представленных на международной панели изменения климата, приводят к следующему изменению глобальной температуры при удвоении концентрации молекул углекислого газа в атмосферном воздухе [24]:

$$\Delta T = 3.0 \pm 1.5. \quad (4)$$

Это значение превышает даже наблюдаемое повышение температуры (2), хотя в пределах погрешностей данные значения совпадают. Именно на ошибочном результате (4) основана

официальная точка зрения на вопрос, согласно которому наблюдаемый рост глобальной температуры определяется ростом концентрации углекислого газа в атмосфере, продуктом углеродной энергетики.

Рассмотрим причину данной ошибки климатических моделей. Основу климатических моделей составляют сложные компьютерные программы, в которые включено много факторов, и излучение атмосферы является одним из них. Для простоты в этих моделях предполагается наличие только одного парникового компонента — углекислого газа, изменение концентрации которого определяет состояние атмосферы. Однако такое упрощение является нарушением закона Кирхгофа [38] для многокомпонентного газа [39, 40], согласно которому излучатель одновременно является и поглотителем. В случае однокомпонентной атмосферы изменение потока излучения из нее определяется введенными в нее молекулами излучающего газа, тогда как в многокомпонентной атмосфере введенные в газ молекулы ведут также к уменьшению потоков излучения, создаваемых другими компонентами в результате поглощения введенных в атмосферу молекул.

Проведем анализ для атмосферного воздуха, основными парниковыми компонентами которого являются молекулы воды и углекислого газа, а также облака. Введем изменения потоков в данной области спектра в виде $\Delta J_\omega(\text{CO}_2)$, $\Delta J_\omega(\text{H}_2\text{O})$, $\Delta J_\omega(\text{облака})$, которые представляют собой увеличение потока излучения, создаваемого молекулами CO_2 , а также уменьшение потоков излучения, создаваемых молекулами воды и облаками на данной частоте в результате изменения концентрации молекул углекислого газа. Очевидно, изменение суммарного потока излучения ΔJ_ω на данной частоте удовлетворяет закону сохранения

$$\Delta J_\omega = \Delta J_\omega(\text{CO}_2) - \Delta J_\omega(\text{H}_2\text{O}) - \Delta J_\omega(\text{облака}),$$

которое справедливо как для парциальных потоков на определенной частоте, так и для проинтегрированных по частотам потоков излучения. Ошибка климатических моделей при определении связи между изменениями концентрации атмосферного углекислого газа и глобальной температуры следует из замены суммарного по компонентам изменения потока излучения ΔJ_ω создаваемым молекулами углекислого газа $\Delta J_\omega(\text{CO}_2)$.

Данное предположение климатических моделей справедливо, если спектры поглощения парниковых компонентов не пересекаются. Для реальной атмосферы это не выполняется, и ошибка климатических моделей составляет, со-

гласно модели плотного облака и с использованием излучательных параметров молекул, взятых из банка HITRAN [32]:

$$\frac{d\Delta J(\text{CO}_2)}{d\Delta J} = 5.2 \pm 0.2, \quad (5)$$

где ΔJ — изменение суммарного потока излучения атмосферы, проинтегрированного по ча-

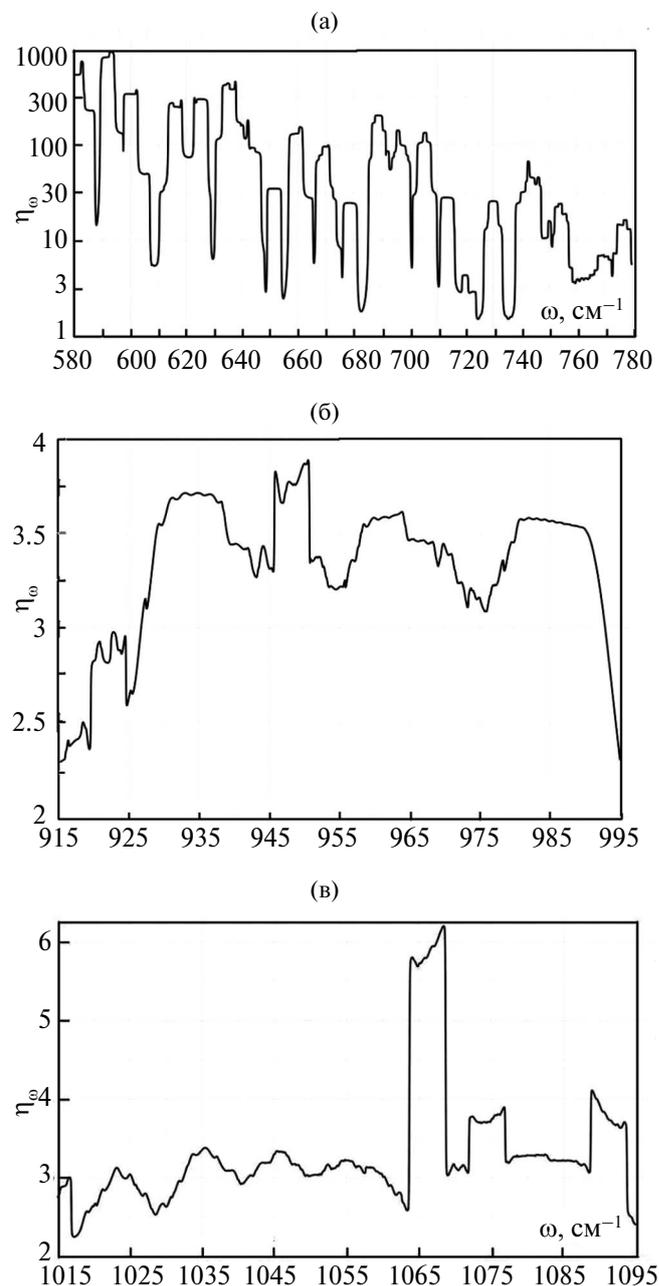


Рис. 9. Отношение парциального потока излучения $\Delta J_\omega(\text{CO}_2)$, создаваемого молекулами углекислого газа, к суммарному потоку излучения: (а) — область нижней полосы поглощения молекул углекислого газа; (б), (в) — полосы частот поглощения, используемые в лазерах на углекислом газе.

стотам; $\Delta J(\text{CO}_2)$ – соответствующее изменение потока излучения, создаваемого молекулами углекислого газа.

В дополнение к этому на рис. 9 приводятся отношения изменения парциального отношения потоков, которое вводится согласно формуле

$$\eta_{\omega} = \frac{1}{\omega_2 - \omega_1} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\Delta J_{\omega}(\text{CO}_2)}{\Delta J_{\omega}} d\omega,$$

для нижней полосы поглощения в области частот $580\text{--}780\text{ см}^{-1}$, дающей вклад около 98% в поток излучения, создаваемый молекулами углекислого газа, а также полос излучения, используемых в лазерах на углекислом газе.

Среднее значение рассматриваемого параметра по нижней полосе поглощения составляет $\eta = 5.6$ (рис. 9), тогда как средние значения по нижней и верхней лазерным полосам поглощения равны соответственно 3.3 и 3.2. Осреднение по трем полосам поглощения дает $\eta = 5.0$, что совпадает с результатом по формуле (5). Таким образом, из совокупности приведенных данных следует, что полученное в рамках климатических моделей изменение потока излучения атмосферы как и изменение глобальной температуры в результате роста концентрации углекислого газа в атмосфере, завышается примерно в пять раз [41, 42].

УГЛЕРОД В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА

Наряду с изменением теплового баланса Земли рост концентрации углекислого газа в атмосфере может привести к изменению условий жизни человечества. Рассмотрим сначала действие этого изменения на здоровье человека при современных масштабах процесса. Действительно, образуемый в организме углекислый газ выносится из организма в результате дыхания. В процессе дыхания выдыхаемый воздух обычного человека в среднем содержит 5% углекислого газа. В период полного покоя человека объем выдыхаемого воздуха для обычного человека составляет приблизительно 0.5 л на один выдох при скорости дыхания 12 раз в минуту [43]. В результате скорость вентиляции легких составляет 6 л воздуха в минуту, а скорость выработки углекислого газа одним человеком оценивается в 0.3 л/мин при атмосферном давлении.

Оценим влияние изменения концентрации углекислого газа в атмосфере на дыхание человека на основании простого реального примера. Пусть человек находится в помещении площадью 10 м^2 и высотой 3 м. Воздух этой комнаты содержит в среднем около 10 л CO_2 при ат-

мосферном давлении. Присутствие одного человека в этом помещении приводит к увеличению количества углекислого газа в 1.5 раза через 20 мин, если помещение не проветривается.

Очевидно, в реальной жизни человек может не заметить такого изменения количества углекислого газа в помещении. Этот пример показывает, что произошедшее за период индустриализации изменение концентрации углекислого газа в атмосфере в полтора раза не только не влияет на здоровье человека, но человек не замечает этого. Другими словами, наблюдаемый в обозримый период рост концентрации углекислого газа в атмосфере не представляет опасности для человека.

Однако процесс фотосинтеза чувствителен к изменению концентрации углекислого газа при современных значениях этой величины. Поскольку процесс фотосинтеза обеспечивает планету продуктами питания, а оптимальные условия для фотосинтеза реализуются при значительно более высоких концентрациях атмосферного углекислого газа по сравнению с современными значениями, производство сельскохозяйственных продуктов питания увеличивается с современным ростом концентрации атмосферного углекислого газа. Рассмотрим эту проблему подробнее и оценим возможности Земли как источника производства продовольствия.

В конце 18-го в. Мальтус [44] выполнил серьезный анализ обеспечения населения продуктами питания. Используя статистическую информацию для ряда европейских стран, он установил, что население растет экспоненциально с течением времени, в то время как собранный урожай растет линейно. Следовательно, на определенном этапе развития человечества произведенное продовольствие не сможет прокормить население, что может привести к катастрофе.

Однако во второй половине 20-го в. возникла другая ситуация, главным образом, в связи с так называемой «зеленой» революцией, которая привела к существенному росту урожая, и проблема перенаселения планеты потеряла свою остроту. Это в большой степени связано с использованием удобрений, разных для разных культур. В табл. 3 приводятся данные о мировых урожаях основных зерновых культур в начале «зеленой» революции и в настоящее время.

Согласно данным табл. 3, суммарный урожай зерновых продуктов вырос в 3.4 раза за прошедшие 60 лет, а население Земного шара с 1961 по 2022 г. увеличилось с 3.21×10^9 до 7.98×10^9 человек [5], т.е. в 2.4 раза. Как видно, рост количества продуктов питания за данный период вре-

Таблица 3. Суммарные урожаи основных зерновых культур на всей Земле в млн т [45, 46]

Культура	1961 г.	2022 г.
Кукуруза	205	1251
Рис	285	5031
Пшеница	222	784
Ячмень	72	150
сумма	784	2688

мени происходил эффективнее, чем рост населения, т.е. в ближайшее время недостаток пищи не угрожает населению планеты. Однако часть этого роста связана с увеличением концентрации углекислого газа в атмосфере, которая за рассматриваемое время составила 1.4 раза. Если считать, что рост массы сельскохозяйственных культур при прочих равных условиях пропорционален росту концентрации углекислого газа в атмосфере и исключить из увеличения урожая фактор, связанный с ростом концентрации углекислого газа, получим, что связанное с «зеленой» революцией увеличение урожая за указанное время составит 2.4 раза, т.е. «зеленая» революция только компенсирует рост населения.

Рассмотрим возможности нашей планеты для обеспечения населения продуктами питания. Исходим из энергетических потребностей человека в соответствии с данными ООН (UN Food and Agriculture Organization), согласно которым среднее ежедневное потребление пищи, приходящееся на одного человека, находится в интервале между 2500 и 3500 ккал/сут [47], а внутри этого интервала зависит от конкретной страны.

Для оценки будем ориентироваться на среднюю величину 3000 ккал/сут и глюкозу в качестве продукта питания, что равно примерно 320 г углерода в составе глюкозы. Величина 3000 ккал/сут соответствует мощности 140 Вт, и поскольку глобальная мощность фотосинтеза составляет 2×10^{14} Вт, фотосинтез в принципе может обеспечить энергией порядка 1×10^{12} человек, что на два порядка величины превышает современное население Земли. Ясно, что эта оценка завышена, поскольку наряду с растительной пищей человек потребляет животную пищу, которая энергетически в несколько раз дороже растительной. Тем не менее эта оценка показывает, что в настоящее время фотосинтез используется для производства продуктов питания неэффективно, а проблема перенаселения планеты не является актуальной.

Отметим также, что мощность, необходимая для поддержания жизнедеятельности человечества (3000 ккал/сут для 8×10^9 человек), немногим превышает 1×10^{12} Вт. Сравнивая эту вели-

чину с вырабатываемой в результате промышленной энергетики (около 2×10^{13} Вт), имеем, что мощность сельскохозяйственного производства на порядок величины ниже мощности промышленной энергетики.

Сделаем еще одну оценку, учитывая, что человек перерабатывает 320 г углерода в день, а человечество – примерно 0.9 млрд т углерода в год, превращая его в углекислый газ. Используемая масса углерода для углеродной энергетики немногим превышает 10 млрд т углерода в год. Отсюда следует, что вклад в увеличение концентрации атмосферного углекислого газа за счет жизнедеятельности людей немногим меньше 10%.

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ УГЛЕРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Структура энергетики меняется со временем естественным образом. В настоящее время наиболее быстрыми темпами развивается возобновляемая энергетика, в которой используется энергия Солнца и ветра. Сейчас ее вклад в производство энергии невелик, и главный недостаток этого вида энергетики связан с невозможностью регулировать производимую энергию. Поэтому можно ожидать, что до конца 21-го в. углеродная энергетика сохранит ведущие позиции.

Рассмотрим некоторые проблемы углеродной энергетики, важные для ее развития в ближайшем будущем. В средствах массовой информации широко обсуждается необходимость замены углеродной энергетики водородной, что означает замену ископаемого топлива водородом. Тогда в атмосферу не попадает углекислый газ, продукт углеродной энергетики. Также водородная энергетика, подобно углеродной энергетике, позволяет регулировать выходные параметры интенсивно развивающейся возобновляемой энергетики. Не останавливаясь на малой эффективности водородной энергетики, рассмотрим риски, связанные с использованием водорода в больших масштабах.

Действительно, водородная энергетика не подходит для массового использования, поскольку опасно хранить водород в больших количествах. Продемонстрируем это на основе опыта, полученного разными странами при эксплуатации дирижаблей на водороде около ста лет назад. Типичный дирижабль имеет длину примерно 100 м и поперечные размеры в несколько десятков метров, причем почти весь объем дирижабля заполнен водородом. Обычно несколько лет эксплуатации дирижаблей кончались их взрывами. На рис. 10 представлен взрыв дирижабля «Гинденбург». Этот дири-



Рис. 10. Взрыв дирижабля «Гинденбург» в Нью-Йорке [48].

жабль [49, 50], гордость Третьего рейха, был построен в 1934 г. и совершил 65 полетов за время своего существования между разными странами и континентами. Взрыв произошел в процессе его остановки в Нью-Йорке 6 мая 1937 г.

Другой пример хранения водорода при его массовом использовании относится к ракетным двигателям [51]. Одним из видов топлива для второй и третьей ступеней баллистической ракеты является смесь жидких водорода и кислорода. Для хранения данной смеси требуются специальные материалы и строгое выполнение определенных требований при обращении с ней. Нарушение этих требований привело к взрыву на Байконуре 24 октября 1960 г. [52]. Этот взрыв и вызванный им пожар привели к гибели 78 человек.

Одной из главных проблем углеродной энергетики является исчерпание горючих полезных ископаемых. Согласно данным [7], запасы ископаемых топлив — газа, нефти и угля — составляют соответственно 115, 230 и 560 Гт С. Конечно, история показывает, что спустя время будут разведаны новые запасы горючих ископаемых. Однако на наших глазах источники добычи полезных ископаемых перемещаются в труднодоступные места. При этих условиях возникает проблема изготовления жидкого и газообразного синтетического топлива из угля.

С такой проблемой столкнулась Германия в первой половине 20-го в. При этом первая технология, пригодная для массового использования, была предложена в 1913 г. нобелевским лауреатом Ф. Бергиусом, в которой каменный или бурый уголь смешиваются со специальными добавками, включающими катализаторы. Подготовленную суспензию смешивают с водородом, который получается из нагретой смеси воды и угля, а далее смесь подается в химический реактор, где температура составляет 450–485°C, а давление достигает 500–700 атм.

Получаемая синтетическая сырая нефть представляла собой смесь нефти, дизельного топлива, топливных газов и других компонентов. В последующем синтетическая нефть разделялась на тяжелые масла, бензин и горючие газы.

Альтернативная технология производства синтетического топлива была реализована в процессе Фишера–Тропша в 1926 г. [53]. Первой стадией этого процесса является обработка горячего измельченного угля (как каменного, так и бурого) перегретым водяным паром, что приводит к образованию синтез-газа [54] в виде смеси CO и H₂. Синтез-газ может быть преобразован далее в жидкое топливо в результате смешивания с различными сырыми видами топлива. Эта технология позволяет получать различные виды топлива, среди которых особое место занимал синтетический бензин. Совершенствование и модификация данной технологии использовалась на промышленных предприятиях при производстве различных синтетических видов топлива.

В Германии технология производства синтетического топлива получила практическое применение в 1944–1945 гг., когда во время войны страна оказалась отрезанной от районов добычи нефти в Румынии, тогда как другие развитые страны имели возможность получать более дешевое ископаемое топливо. В 1944 г. на 25 заводах было произведено около 6 млн т синтетического топлива, и для этой цели было использовано 60 млн т угля.

Впоследствии были разработаны различные технологии для производства синтетических топлив из различных органических веществ, включая спирты, опилки, органические отходы. Однако стоимость производимого синтетического топлива была всегда выше, чем стоимость ископаемого топлива. В то же время стоимость ископаемого топлива со временем растет, что может изменить отношение к синтетическому топливу.

Частичный переход на получаемое из угля синтетическое топливо практически происходит на угольных тепловых электростанциях, где используется диспергированный уголь, помещенный в перегретый водяной пар [55]. В паровом котле создаются сверхкритические температура и давление, достигающие 600°C и 320 атм соответственно. КПД таких электростанций превышает 40%. Таким образом, происходит постепенный переход на новую технологию производства энергии, при которой природный газ заменяется пылеугольным топливом. Но в отличие от тепловых электростанций на натуральном газе в этом случае необходима очистка продуктов сгорания от вред-

ных примесей, в число которых не входит углекислый газ.

Таким образом, современное развитие углеродной энергетики связано с рядом проблем, как естественных, так и надуманных. Тем не менее углеродная энергетика сохранит свое доминирующее положение до конца 21-го в.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние десятилетия выполняются долгосрочные научные программы, посвященные измерению и анализу параметров глобальных процессов, протекающих между атмосферой и поверхностью Земли. Наряду с более глубоким пониманием глобальных процессов это дает возможность проанализировать роль индустриальной деятельности человека в происходящих на Земле изменениях. В настоящей статье использовались данные ряда научных центров и долгосрочных научных программ для анализа энергетических глобальных процессов и эволюции теплового состояния Земли под действием углеродной энергетики.

Однако современный объем углеродной энергетики и связанные с этим большие потоки средств являются привлекательными для разработки международных мошеннических схем, а средства массовой информации в интересах определенных финансовых групп создают искаженное представление о некоторых аспектах энергетики. Не рассматривая гуманитарные, финансовые и политические аспекты проблемы, в работе представлены анализ и оценки, позволяющие надежно проанализировать важные аспекты углеродной энергетики.

Из проведенного анализа следует, что наблюдаемый рост концентрации атмосферного углекислого газа носит антропогенный характер и определяется сжиганием горючих ископаемых в рамках углеродной энергетики. Часть инжектируемого углекислого газа остается в атмосфере и дает вклад примерно 30% в рост глобальной температуры. Поэтому инжектируемый в атмосферу углекислый газ не является главной причиной наблюдаемого потепления планеты.

Хотя вклад антропогенного углекислого газа в потоки углерода между поверхностью Земли и атмосферой невелик и составляет примерно 5% от естественных потоков, за время индустриального периода (примерно 300 лет) масса углерода в атмосфере и биомассе на поверхности Земли увеличилась в полтора раза. При современном содержании углекислого газа в атмосфере это увеличение не влияет на здоровье человека, но ведет к возрастанию урожая сельскохозяйственных культур примерно в полто-

ра раза и, таким образом, обеспечивает пищей увеличивающееся население планеты.

Углеродная энергетика, видимо, сохранит свое лидирующее положение в мировой энергетике в 21-м в., так что проведенный выше численный анализ проблем, связанных с эволюцией углеродной энергетики, может быть полезен при планировании ее развития. К сожалению, средства массовой информации дают ложное представление о будущем углеродной энергетики, считая ее опасной для человечества. Проведенный выше анализ вскрывает принципиальные ошибки, на которых основан этот вывод.

Отметим, что углеродная энергетика находится под сильным давлением со стороны международных финансовых кругов, что позволило существенно снизить цену горючих полезных ископаемых, делая невыгодным по сравнению с ними использование синтетического топлива и органических отходов. Для обоснования этого давления привлекается ложная концепция парникового эффекта за счет накопления углекислого газа в атмосфере. Хорошо организованная цензура в средствах массовой информации большинства энергетических стран, включая Россию, поддерживает эту ложную концепцию и не допускает ее обсуждения.

В то же время существует ряд научных центров, главным образом под эгидой НАСА, результатом исследования которых является научная истина. При этом целью данной работы является не дискуссия о парниковой природе наблюдаемого роста глобальной температуры, а объединение результатов отдельных научных центров в детальную физическую картину, лежащую в основе развития углеродной энергетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fossil Fuels. Washington, DC: Environmental Energy Study Institute. <https://www.eesi.org/topics/fossil-fuels/description>
2. Global Energy Perspective 2022. Report. McKinsey & Company, 2022. <https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/global-energy-perspective-2022>
3. World Energy Balances: Overview. Report. The International Energy Agency, 2021. <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview/world>
4. World Population by Year. Worldometer. <https://www.worldometers.info/world-population/world-population-by-year>
5. World Energy Supply and Consumption. https://en.wikipedia.org/wiki/World_energy_supply_and_consumption

6. Distribution of Electricity Generation Worldwide in 2023, by Energy Source. <https://www.statista.com/statistics/269811/world-electricity-production-by-energy-source/>
7. Global Primary Energy Consumption by Source. <https://ourworldindata.org/grapher/global-energy-substitution>
8. Fossil Fuels Remain Strong in 2022 Globally, Despite Increases in Renewable Energy. Institute for Energy Research, 2023. <https://www.instituteforenergyresearch.org/international-issues/fossil-fuels-remain-strong-in-2022-globally>
9. The Global Carbon Project. <http://www.globalcarbonproject.org>
10. *Friedlingstein P., O'Sullivan M., Jones M.W. et al.* Global Carbon Budget 2018 // *Earth Syst. Sci. Data*. 2019. V. 11. P. 1783.
11. *Friedlingstein P., O'Sullivan M., Jones M.W. et al.* Global Carbon Budget 2021 // *Earth Syst. Sci. Data*. 2022. V. 14. P. 4811.
12. *Smirnov B.M.* Global Energetics of the Atmosphere. Springer Atmospheric Sciences. Switzerland: Springer, 2021. 301 p.
13. *Grosjean M., Goiot J., Yu Z.* Scrutinizing the Carbon Cycle and CO₂ Residence Time in the Atmosphere // *Global Planet Change*. 2017. V. 152. P. 19.
14. *Smirnov B.M.* Microphysics of Atmospheric Phenomena. Springer Atmospheric Sciences. Switzerland: Springer, 2017. 270 p.
15. Mauna Loa Observatory. <https://en.wikipedia.org/wiki/Mauna-Loa-Observatory>
16. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide (CO₂). Earth System Research Laboratories. Global Monitoring Laboratory. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends>
17. https://gml.noaa.gov/webdata/ccgg/trends/co2/co2_mm_mlo.txt
18. <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21>.
19. Paleoclimatology. <https://en.wikipedia.org/wiki/Paleoclimatology>
20. *Jouzel J., Masson-Delmotte V., Cattani J.O. et al.* Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 // *Science*. 2007. V. 317. P. 793.
21. *Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B. et al.* High-resolution Carbon Dioxide Concentration Record 650,000–800,000 Years Before Present // *Nature*. 2008. V. 453. P. 379.
22. Atmospheric Carbon Dioxide (CO₂). [https://www.climate4you.com/GreenhouseGasses.htm#Atmospheric%20carbon%20dioxide%20\(CO2\)](https://www.climate4you.com/GreenhouseGasses.htm#Atmospheric%20carbon%20dioxide%20(CO2))
23. *Hansen J.E., Johnson D., Lacis A. et al.* Climate Impact of Increasing Atmospheric Carbon Dioxide // *Science*. 1981. V. 213. P. 957.
24. *Hansen J., Sato M., Ruedy R., Schmidt G.A., Lo K.* Global Temperature in 2015, 2016. http://www.columbia.edu/~jeh1/mailings/2016/20160120_Temperature2015.pdf.
25. Climate Change 2013. The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Summary for Policymakers. Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WGIAR5_SPM_brochure_en.pdf.
26. May 2018 Global Climate Report. NOAA National Centers for Environmental Information. <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201805>
27. May 2019 Global Climate Report. NOAA National Centers for Environmental Information. <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201905>
28. July 2022 Global Climate Report. NOAA National Centers for Environmental Information. <https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/monthly-report/global/202207>
29. *Goody R.M.* Atmospheric Radiation: Theoretical Basis. London: Oxford Univ. Press, 1964. 435 p.
30. *Goody R.M., Yung Y.L.* Principles of Atmospheric Physics and Chemistry. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1995. 544 p.
31. Center for Astrophysics, Harvard & Smithsonian. <https://www.cfa.harvard.edu/>
32. HITRAN. <http://www.hitran.iao.ru/home>
33. Definitions and Units: Line-by-line Parameters. <https://hitran.org/docs/definitions-and-units/>
34. U.S. Standard Atmosphere. Washington: U.S. Government Printing Office, 1976. 241 p.
35. *Смирнов Б.М.* Инфракрасное излучение в энергетике атмосферы // *ТВТ*. 2019. Т. 57. № 4 С. 609.
36. *Smirnov B.M.* Transport of Infrared Atmospheric Radiation. Berlin: De Gruyter, 2020. 250 p.
37. *Smirnov B.M., Zhilyaev D.A.* Greenhouse Effect in the Standard Atmosphere // *Foundation*. 2021. V. 1. P. 184.
38. *Bunsen R., Kirchhoff G.* Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen // *Annalen der Physik und Chemie*. 1860. Bd. 110. S. 161.
39. *Smirnov B.M.* Interaction of Radiative Molecules in Gas Emission // *Int. Rev. At. Mol. Phys*. 2019. V. 10. P. 39.
40. *Smirnov B.M.* Atmospheric Carbon Dioxide and Climate // *J. Atmos. Sci. Res*. 2019. V. 2. № 4. P. 21.
41. *Жуляев Д.А., Смирнов Б.М.* Закон Кирхгофа при эмиссии смеси молекулярных газов // *ЖЭТФ*. 2021. Т. 133. С. 687.
42. *Смирнов Б.М.* Проблемы глобальной энергетики атмосферы // *ТВТ*. 2021. Т. 59. № 4. С. 589.
43. *Pleil J.D., Wallace M.A.G., Davis M.D., Matty D.C.M.* Human Breathing // *J. Breath Res*. 2021. V. 15. P. 042002.
44. *Malthus T.R.* An Essay on the Principle of Population. London: St. Paul's Churchyard, 1798. 104 p.
45. Worldwide Production of Grain in 2023/24, by Type (in Million Metric Tons). <https://www.statista.com/statistics/263977/world-grain-production-by-type/>.

46. Cereal. <https://en.wikipedia.org/wiki/Cereal>
47. *Roser M., Ritchie H., Rosado P.* Food Supply. <https://ourworldindata.org/food-supply>
48. *Evans N.* Humanity's Hindenburg. 2017. <https://www.ohiohistory.org/humanitys-hindenburg/>
49. Hindenburg Disaster. https://en.wikipedia.org/wiki/Hindenburg_disaster
50. Гинденбург (дирижабль). [https://ru.wikipedia.org/wiki/Гинденбург_\(дирижабль\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Гинденбург_(дирижабль))
51. Ракетное топливо. https://ru.wikipedia.org/wiki/Ракетное_топливо
52. Катастрофа на Байконуре (1960). [https://ru.wikipedia.org/wiki/Катастрофа_на_Байконуре_\(1960\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Катастрофа_на_Байконуре_(1960)).
53. Fischer–Tropsch Process. https://en.wikipedia.org/wiki/Fischer–Tropsch_process
54. Syngas. <https://en.wikipedia.org/wiki/Syngas>
55. Supercritical Steam Generator. https://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_steam_generator

УДК 538.9

ДИНАМИКА ГЕНЕРАЦИИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В КРЕМНИИ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ЛЕГИРОВАНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕРАГЕРЦЕВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2024 г. А. В. Овчинников^{1,*}, О. В. Чефонов^{1,**}, А. В. Кудрявцев²,
Е. Д. Мишина², М. Б. Агранат^{1,***}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*E-mail: a.ovtch@gmail.com

**E-mail: oleg.chefonov@gmail.com

***E-mail: agranat2004@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 29.05.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований генерации свободных носителей в легированном кремнии *n*- и *p*-типа при воздействии переднего фронта терагерцевого импульса пикосекундной длительности с амплитудой электрического поля до 20 МВ/см. Экспериментально показано, что коэффициент пропускания пробного фемтосекундного лазерного импульса при увеличении напряженности поля от 10 до 20 МВ/см во время действия первого периода терагерцевого импульса одинаков для образцов кремния с различным типом легирования. Проведено численное моделирование динамики заполнения носителями зоны проводимости в кремнии *n*- и *p*-типа. Показано, что в ходе увеличения напряженности поля до ~10 МВ/см, когда концентрация электрон-дырочных пар становится соизмеримой с концентрацией примесных электронов (дырок), доминирует электронная (*n*-тип) или дырочная (*p*-тип) ударная ионизация, что необходимо учитывать при расчетах.

DOI: 10.31857/S0040364424040156

ВВЕДЕНИЕ

Исследования динамики генерации свободных носителей заряда в полупроводниках при воздействии терагерцевых (ТГц) импульсов не перестают быть актуальными и востребованными в области разработки новых электронных и оптоэлектронных устройств, управление которыми осуществляется в пикосекундном временном диапазоне.

В ряде работ [1–5] исследовались процессы в полупроводниках под действием ТГц-импульсов, обусловленные междолинным рассеянием электронов, ударной ионизацией и межзонным туннелированием. Значения напряженности электрического поля ТГц-импульсов в этих работах ограничивались ~1 МВ/см. Более высокие значения поля достигались за счет локального усиления с помощью метаматериалов. В [1,2] исследовалось увеличение концентрации

свободных носителей заряда в кремнии под действием ТГц-импульсов с напряженностью электрического поля 3.6 МВ/см. Усиление поля с 0.5 до 3.6 МВ/см осуществлялось на наноструктурах, нанесенных на поверхность кремния. Показано, что при воздействии ТГц-импульсом концентрация свободных носителей увеличивается более чем на семь порядков, а скорость ионизации значительно уменьшается с увеличением начальной концентрации носителей. Исследования междолинной и внутривалинной динамики «горячих» свободных электронов в полупроводниках Ge, Si и GaAs были выполнены в [3]. Пиковые значения напряженности поля, используемые в экспериментах, не превышали 150 кВ/см. Под действием ТГц-импульса электроны достигали энергии порядка 1 эВ, что позволяло большей части электронов претерпевать междолинное рассеяние. В [4] было продемонстрировано увеличение концентрации но-

сителей на три порядка в GaAs при воздействии ТГц-импульсом с напряженностью электрического поля ~ 1 МВ/см. ТГц-импульсы с напряженностью электрического поля до 12 МВ/см, усиленные с помощью метаматериалов в [5], позволили за счет механизмов туннелирования и ударной ионизации создать в GaAs электронно-дырочную плазму с плотностью выше 10^{19} см $^{-3}$.

Достижения в области генерации ТГц-импульсов с высокой напряженностью электрического поля в десятки МВ/см [6–11] позволили проводить экспериментальные исследования нелинейных процессов в различных материалах без привлечения сложных технологических процессов, связанных с изготовлением метаматериалов. В [12] наблюдалось резкое увеличение коэффициента пропускания кремния *n*-типа (~ 90 раз) в терагерцевом спектральном диапазоне при воздействии ТГц-импульсом с напряженностью электрического поля до 3.1 МВ/см. Показано, что под действием ТГц-импульса происходит междолинное рассеяние свободных носителей и с увеличением напряженности поля уменьшается время рассеяния. При увеличении напряженности электрического поля до 20 МВ/см наблюдалось формирование однопериодного ТГц-импульса за счет генерации тонкого ионизированного слоя [13]. Исследования нелинейного показателя преломления третьего порядка в кремнии были выполнены при воздействии ТГц-импульсами с интенсивностью более 26 ГВт/см 2 , генерация которых осуществлялась с помощью терагерцевого источника, работающего на основе лазерно-плазменного взаимодействия [14]. Для демонстрации возможностей мощных ТГц-источников были проведены эксперименты по нелинейному поглощению в легированном кремнии ТГц-импульсов с напряженностью электрического поля до 3.2 [6] и до 2 МВ/см [15].

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований и численного моделирования динамики генерации свободных носителей в образцах кремния с различной степенью и типом легирования при воздействии ТГц-импульсами с напряженностью электрического поля до ~ 20 МВ/см. Экспериментальные исследования проводились методом накачка–зондирование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СХЕМА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Генерация ТГц-импульсов осуществлялась в нелинейном органическом кристалле DSTMS (4-N,N-диметиламино-4'-N'-метил-стильбазолий 2,4,6-триметилбензолсульфонат) методом оптического выпрямления при накачке фем-

тосекундной лазерной системой с длиной волны излучения 1240 нм [16] и высокой конверсионной эффективностью [7, 17]. Для проведения экспериментов использовался кристалл DSTMS диаметром 8 мм и толщиной 440 ± 5 мкм. Энергия импульса достигала 120 мкДж, а максимальная напряженность электрического поля при фокусировке в пятно диаметром ~ 170 мкм (по уровню 1/e) составляла ~ 20 МВ/см. Временная форма ТГц-импульса, измеренная методом электрооптического детектирования в кристалле фосфида галлия GaP (110) толщиной 200 мкм, представлена на рис. 1. Измеренная временная форма использовалась при проведении численного моделирования.

Исследования динамики генерации свободных носителей в кремниевых образцах при воздействии ТГц-импульсом проводились в схеме накачка–зондирование, в которой в качестве накачки использовался ТГц-импульс, а в качестве зондирующего излучения – фемтосекундный лазерный импульс с длиной волны 1240 нм и длительностью 100 фс. Подробное описание экспериментальной схемы представлено в работах [18, 19].

В качестве экспериментальных образцов использовались полированные с двух сторон пластины кремния. Характеристики используемых образцов кремния представлены в таблице.

Параметры экспериментальных образцов

Тип легирования	Концентрация примеси, см $^{-3}$	Концентрация электронов в зоне проводимости, см $^{-3}$	Толщина пластины, мкм
<i>n</i> -тип	10^{17}	10^{17}	245
<i>p</i> -тип	10^{16}	10^4	235

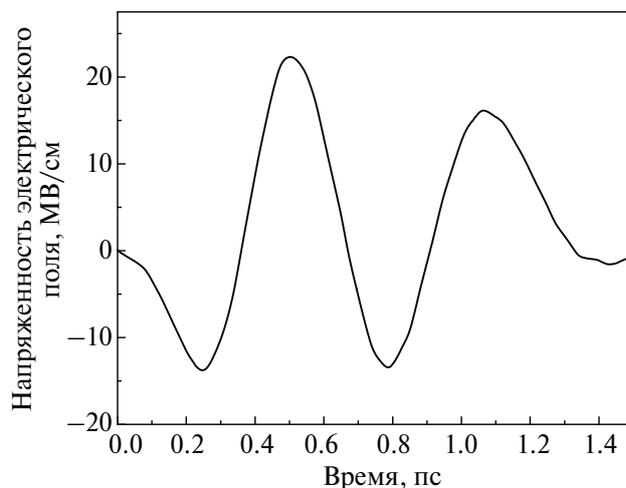


Рис. 1. Временная форма ТГц-импульса.

Применение схемы встречной геометрии необходимо для проведения исследований при сильных полях ТГц-импульса, когда высокая концентрация носителей в зоне проводимости кремния влияет на отражение и пропускание терагерцевых импульсов и схема попутного распространения терагерцевого и зондирующего импульсов становится неприменимой.

В предложенной экспериментальной схеме временная задержка, равная нулю, соответствует моменту времени, когда ТГц и зондирующий импульсы встречаются на входной (для ТГц-импульса) поверхности образца. Такая синхронизация осуществляется с помощью эффекта генерации второй гармоники пробного импульса в присутствии электрического поля ТГц-импульса в поверхностном слое кремния [20]. При изменении временной задержки уменьшается длина оптического пути ТГц-импульса, и ТГц и зондирующий импульсы встречаются не на поверхности, а внутри образца на глубине Δl от входной поверхности, которая определяется следующим выражением:

$$\Delta l = c\Delta t / (n_{\omega} + n_{\text{ТГц}}).$$

Здесь Δt – время задержки; c – скорость света; n_{ω} , $n_{\text{ТГц}}$ – показатели преломления кремния на длине волны зондирующего и ТГц-импульсов.

Рассмотрим, как происходит заполнение зоны проводимости кремния при установленном времени задержки 300 фс. ТГц и зондирующий импульсы движутся навстречу друг другу. ТГц-импульс начинает движение с поверхности образца, а зондирующий – навстречу с глубины образца $l = \Delta t \frac{c}{n_{\omega}} \approx 26$ мкм от поверхности, с кото-

рой входит ТГц-импульс. Так как показатель преломления не испытывает значительной дисперсии в спектральных диапазонах зондирующего и ТГц-импульсов, то групповая скорость совпадает с фазовой. При температуре 300 К изменение показателя преломления кремния в диапазоне 1–3 ТГц составляет 0.002 [21]. В спектральном диапазоне зондирующего импульса с центральной длиной волны 1240 нм и шириной спектра 30 нм изменение показателя преломления кремния – 0.01 [22]. При временной задержке 300 фс и показателя преломления $n_{\omega} = 3.51$, $n_{\text{ТГц}} = 3.56$ импульсы встретятся на расстоянии ~ 13 мкм от поверхности. При этом зона проводимости первой половины слоя кремния (относительно входной поверхности для ТГц-импульса) к моменту встречи будет заполнена электронами, полученными в результате ударной ионизации под действием части ТГц-импульса, длительностью ~ 150 фс. Концентрация электронов в зоне проводимости, созданная этой частью ТГц-импульса сохраняется в

течение времени $> 10^{-6}$ с. При дальнейшем движении зондирующего и ТГц-импульсов зондирующий импульс начинает поглощаться в первой половине слоя кремния, которая дополнительно заполняется электронами проводимости под действием второй части ТГц-импульса длительностью ~ 150 фс. Таким образом, в слое пластины кремния ~ 13 мкм зондирующий импульс поглощается электронами, созданными за время действия ТГц-импульса 300 фс.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты измерения зависимости коэффициента пропускания кремниевых пластин на длине волны излучения зондирующего импульса 1240 нм в зависимости от временной задержки между зондирующим и нагревающим (ТГц) импульсами. Нулевое значение временной задержки соответствует входу ТГц-импульса в образец.

Несмотря на значительную разницу в начальной концентрации электронов в зоне проводимости для кремниевых образцов *p*- и *n*-типа, коэффициенты пропускания зондирующего излучения в зависимости от времени практически совпадают (рис. 2). Изменение коэффициента пропускания экспериментальных образцов с увеличением временной задержки между ТГц и зондирующим импульсами определяется величиной концентрации электронов в зоне проводимости, генерация которых происходит под действием ТГц-импульса, а также увеличением толщины слоя кремния, в котором происходит генерация свободных носителей.

Для анализа полученных временных зависимостей, изображенных на рис. 2, проведено численное моделирование процесса генерации свободных носителей в кремнии с различным типом легирования.

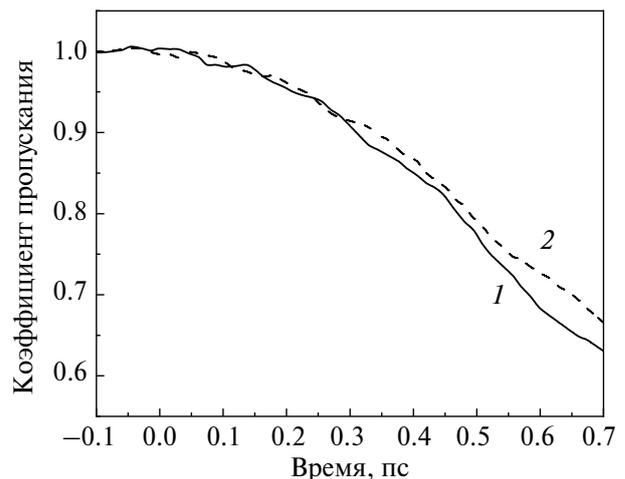


Рис. 2. Зависимости коэффициента пропускания образцов кремния с различными степенью и типом легирования на длине волны излучения 1240 нм при воздействии ТГц-импульсом: 1 – *n*-тип, 2 – *p*-тип.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В работе проводился расчет концентрации свободных носителей в результате ударной ионизации под действием поля терагерцевого импульса при его прохождении через образец. Предложена простая модель, которая учитывает ударную ионизацию как электронов, так и дырок, которые влияют друг на друга. Один электрон (дырка) может участвовать в нескольких актах ударной ионизации, в итоге концентрация электронов (дырок) к концу действия импульса может многократно увеличиться.

Динамика концентрации электронов исследовалась в тонком приповерхностном слое при входе импульса в пластину, так как именно в этой области наблюдается максимальный рост концентрации носителей. При дальнейшем прохождении терагерцевого импульса вглубь пластины его амплитуда уменьшается из-за поглощения ионизованными свободными носителями в предшествующих слоях, и концентрация свободных носителей в более глубоких слоях не достигает настолько высоких значений, которые существенным образом влияют на изменение оптических констант кремния.

Численный расчет проводился на основе системы модифицированных кинетических уравнений Больцмана

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_e(p,t)}{\partial t} - e\mathcal{E}(t) \frac{\partial f_e(p,t)}{\partial p} = -\gamma_e(p)f_e(p,t) + \\ + 2\varphi_e(p) \int \gamma_e(p')f_e(p',t)dp' + \\ + \varphi_e(p) \int \gamma_h(p')f_h(p',t)dp', \\ \frac{\partial f_h(p,t)}{\partial t} - e\mathcal{E}(t) \frac{\partial f_h(p,t)}{\partial p} = -\gamma_h(p)f_h(p,t) + \\ + 2\varphi_h(p) \int \gamma_h(p')f_h(p',t)dp' + \\ + \varphi_h(p) \int \gamma_e(p')f_e(p',t)dp'. \end{array} \right. \quad (1)$$

Данная система уравнений решалась относительно функций распределения $f_e(p,t)$ и $f_h(p,t)$ для электронов и дырок соответственно, где t — время, а p — квазиимпульс.

Здесь $\mathcal{E}(t)$ — известный из эксперимента временной профиль терагерцевого импульса (рис. 1), e — заряд электрона, $\gamma_e(p)$ и $\gamma_h(p)$ — скорости ударной ионизации для электронов и дырок соответственно, $\varphi_e(p)$ и $\varphi_h(p)$ — начальные функции распределения свободных электронов и дырок в зоне проводимости и валентной зоне.

При вычислении скорости ударной ионизации для электронов использовалась модифицированная формула Келдыша [23]

$$\gamma_e(p) = C_e \theta(E_e(p) - E_{th(e)}) (E_e(p) - E_{th(e)})^{a(e)},$$

$$\gamma_h(p) = C_h \theta(E_h(p) - E_{th(h)}) (E_h(p) - E_{th(h)})^{a(h)}.$$

Здесь C_e и C_h — численные коэффициенты; $E_{th(e)}$ и $E_{th(h)}$ — пороговые значения энергии ударной ионизации для электронов и дырок; $a(e)$ и $a(h)$ — численные параметры, учитывающие влияние лежащих выше энергетических зон; $E_e(p)$ и $E_h(p)$ — дисперсионные кривые для электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне в кремнии.

В соответствии с данными работы [23], использовались следующие численные значения параметров для электронов:

$$C_e = 36 \times 10^{10} \text{ c}^{-1} \text{ эВ}^{-a(e)}, \quad a(e) = 3.683, \\ E_{th(e)} = 0.8 \text{ эВ}.$$

Параметры для скорости ионизации дырок были близкими к значениям, полученным в работе [24]:

$$C_h = 1.4 \times 10^{12} \text{ c}^{-1} \text{ эВ}^{-3.4}, \quad E_{th(h)} = 1.49 \text{ эВ}, \\ a(h) = 3.4.$$

Первое слагаемое в правых частях уравнений (1) вида $-\gamma(p)f(p,t)$ учитывает изменение функции распределения электронов (дырок) проводимости, участвующих в процессе ударной ионизации и передающих энергию другим носителям. Вторые слагаемые вида $2\varphi(p) \int \gamma(p')f(p',t)dp'$ в правых частях уравнений учитывают рост числа электронов в окрестности дна зоны проводимости (дырок в окрестности потолка валентной зоны) в результате ударной ионизации. Вид слагаемых обусловлен тем, что в модели для простоты считается, что горячий свободный носитель после передачи энергии другому носителю «падает» в окрестность экстремума соответствующей энергетической зоны. Аналогично считается, что носитель, «выбитый» горячим носителем в результате акта ударной ионизации, также попадает в экстремум соответствующей энергетической зоны. Именно это учитывает множитель 2 во вторых слагаемых в системе уравнений (1). Таким образом, полное число электронов (дырок), появившихся у дна зоны проводимости (у потолка валентной зоны), пропорционально полному числу горячих электронов (дырок) проводимости $\int \gamma(p')f(p',t)dp'$, принявших участие в ударной ионизации за малый промежуток времени $(t - dt, t)$. Третьи слагаемые в правых частях уравнений учитывают тот факт, что в результате одного акта ударной ионизации увеличивается на единицу число свободных носителей противоположного знака: в результате акта электронной ударной ионизации в валентной зоне появляется новая свободная дырка, а в результате акта дырочной ударной ионизации в зоне проводимости появляется один свободный электрон. Начальные значения функ-

ций распределения выбирались такими, чтобы начальные концентрации носителей соответствовали начальным концентрациям носителей в образцах кремния, использовавшихся в эксперименте. Также в расчете учитывается, что число появившихся в зоне проводимости в результате ударной ионизации электронов равно числу появившихся в валентной зоне дырок. Это условие можно считать граничным условием, которое приводит к однозначному решению приведенной выше системы уравнений.

При расчете вводилась сетка по времени с шагом $\Delta t = 0.005$ пс, а также сетка в пространстве квазиимпульсов с шагом $\Delta p = 6 \times 10^{-27}$ (кг м)/с.

На рис. 3 представлены результаты расчета зависимостей концентраций электронов и дырок при прохождении первого периода терагерцевого импульса через приповерхностный слой пластины кремния 0.5 мкм. Графики представлены в логарифмическом масштабе по концентрации. Расчеты проводились для двух случаев: кремния n -типа для начальных концентраций носителей $N_{e0} = 10^{17}$ см $^{-3}$, $N_{h0} = 10^3$ см $^{-3}$ (рис. 3а) и кремния p -типа при начальных концентрациях $N_{e0} = 10^4$ см $^{-3}$, $N_{h0} = 10^{16}$ см $^{-3}$ (рис. 3б) для ТГц-импульса с максимальной напряженностью поля ~ 20 МВ/см.

Представленные на рис 3 зависимости обладают рядом особенностей. Хорошо заметно, что, несмотря на значительное различие начальных концентраций электронов и дырок для разных типов кремния, они постепенно выравниваются (с точностью до разницы начальных концентраций, которая сохраняется в процессе уменьшения концентраций носителей; эта разница затем становится пренебрежимо малой по сравнению с абсолютными значениями concentra-

ций). Относительное выравнивание концентраций электронов и дырок происходит через 0.15–0.20 пс после начала воздействия терагерцевого импульса. Увеличение концентраций носителей каждого типа, как указывалось в описании моделей, обусловлено как электронной, так и дырочной ударной ионизацией. Это приводит к тому, что определяющим фактором скорости роста концентраций являются не скорости ударной ионизации $\gamma_e(p)$ и $\gamma_h(p)$, а собственно концентрации носителей. Таким образом, быстрый рост числа свободных дырок в случае n -кремния на временном интервале до выравнивания концентраций свободных носителей обусловлен высокой концентрацией свободных электронов, которые в процессе ударной ионизации «выбивают» все новые дырки в валентной зоне. Аналогично для p -кремния: резкий рост изначально небольшого числа свободных электронов обусловлен высокой концентрацией дырок, участвующих в ударной ионизации. Это приводит к тому, что полная концентрация носителей к моменту времени 0.3 пс составляет $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$ в кремнии n -типа и $\sim 2 \times 10^{19}$ см $^{-3}$ в кремнии p -типа. При расчетах не учитывалось уменьшение концентрации свободных носителей за счет процесса оже-рекомбинации, так как оценка постоянной времени оже-рекомбинации при концентрациях $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$ составляет десятки пикосекунд (в зависимости от коэффициента оже-рекомбинации), что значительно больше исследуемого временного интервала.

Несмотря на то, что данные численного моделирования демонстрируют большую разницу в концентрации свободных носителей в поверхностном слое кремния p - и n -типа, полученные результаты не исключают одинаково-

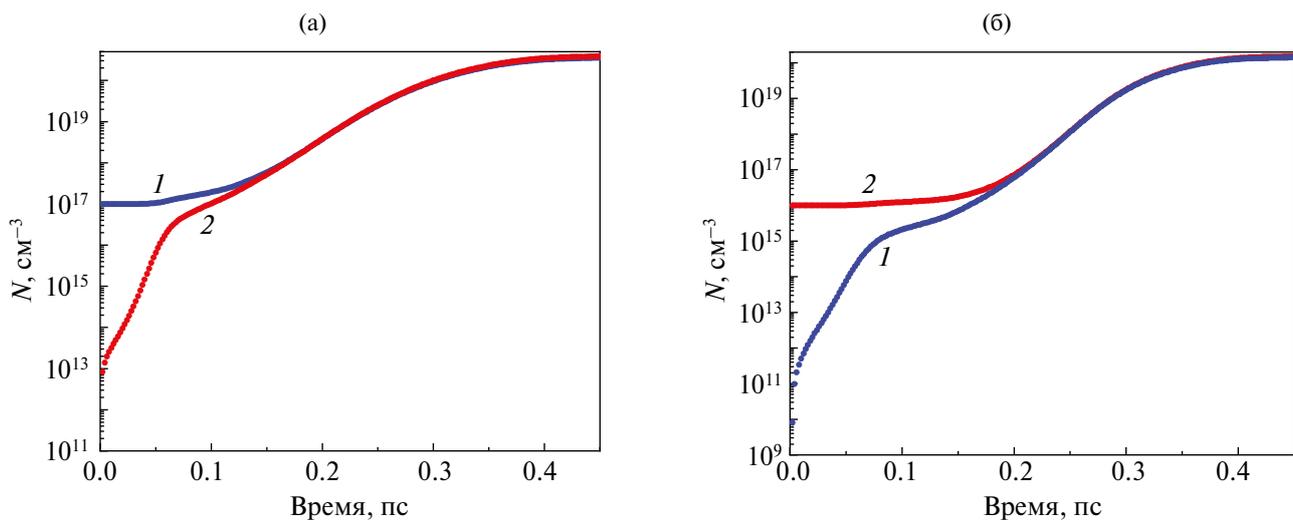


Рис. 3. Расчетные зависимости динамики концентрации свободных носителей в кремнии n -типа (а): 1 – $N_{e0} = 10^{17}$ см $^{-3}$, 2 – $N_{h0} = 10^3$; p -типа (б): 1 – $N_{e0} = 10^4$ см $^{-3}$, 2 – $N_{h0} = 10^{16}$.

го поведения экспериментальных зависимостей пропускания для двух типов кремния. Поскольку поглощение зондирующего излучения обусловлено главным образом поглощением свободных носителей заряда, то величина поглощения, а значит, и пропускания, обусловлена в первую очередь концентрацией свободных носителей заряда.

Рассмотрим экспериментальную зависимость коэффициента пропускания кремния p -типа в момент времени 0.3 пс. Коэффициент пропускания составляет величину 0.91. Как было показано выше, при описании экспериментальной методики поглощения пробного импульса в этом случае происходит в слое кремния ~ 13 мкм. Показатель поглощения определен по закону Бугера в предположении однородного распределения по глубине и составил 64 см^{-1} , а оценка концентрации свободных носителей проводилась с помощью модели Друде и составила величину $\sim 7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этом основное поглощение, как было показано в работе [20], определяется слоем 2.5 мкм, на который воздействовало электрическое поле с максимальной напряженностью вблизи амплитуды первого полупериода. В этом случае концентрация в слое 2.5 мкм достигает $\sim 3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что хорошо коррелирует с расчетными значениями.

Для кремния n -типа получается аналогичная величина среднего значения концентрации свободных носителей, как и для p -типа, так как коэффициенты пропускания в момент времени 0.3 пс для обоих образцов практически совпадают. Необходимо отметить, что в исходном состоянии образцы кремния n - и p -типа сильно отличаются начальным показателем поглощения ТГц-излучения. Если кремний p -типа не поглощает ТГц-излучение, то для кремния n -типа показатель поглощения составляет величину 360 см^{-1} [13]. Вследствие того, что напряженность электрического поля сильно уменьшается в глубине образца, градиент концентрации по глубине в кремнии n -типа значительно больше, чем в образце p -типа. Таким образом, при одинаковом среднем значении концентрации свободных носителей в слое кремния толщиной ~ 2.5 мкм в поверхностном слое кремния n -типа концентрация должна быть больше, чем в кремнии p -типа, что показывает численное моделирование.

Авторы предполагают, что экспериментальные результаты равного пропускания для обоих типов легированного кремния при воздействии сильных (от 10 до 20 МВ/см) полей терагерцевого импульса можно объяснить доминированием при заполнении зоны проводимости одного из процессов ударной ионизации, а именно, электронной ударной ионизацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования и численное моделирование динамики генерации свободных носителей в кремниевых образцах с различной степенью и типом легирования при воздействии терагерцевыми импульсами с максимальной напряженностью электрического поля 20 МВ/см. Экспериментально показано, что коэффициент пропускания зондирующего излучения с длиной волны 1240 нм, определяемый концентрацией электронов в зоне проводимости, изменяется одинаково у различных образцов кремния, несмотря на значительную разницу в начальной концентрации.

Численный расчет, выполненный на основе системы модифицированных кинетических уравнений Больцмана, показал, что для объяснения полученных экспериментальных зависимостей необходимо учитывать дырочную ударную ионизацию. Она существенно влияет на генерацию свободных носителей в кремнии p -типа на временном интервале, пока концентрация электронов в зоне проводимости не превышает концентрации примесных дырок, а также распределения концентрации вдоль направления распространения ТГц-импульса.

Предполагается, что равное пропускание для обоих типов легированного кремния при воздействии сильных (от 10 до 20 МВ/см) полей терагерцевого импульса можно объяснить доминированием при заполнении зоны проводимости одного из процессов ударной ионизации — электронной ударной ионизацией.

Экспериментальные исследования выполнены на уникальной тераваттной хром-форстеритовой лазерной системе (УНУ «ЛТФК») в центре коллективного пользования «Лазерный фемтосекундный комплекс» ОИВТ РАН в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект «Физика высоких плотностей энергии») и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-00270-24-00). Численное моделирование проведено при поддержке Российского научного фонда (грант №22-12-00334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarekegne A.T., Iwaszczuk K., Zalkovskij M., Strikwerda A.C., Jepsen P.U. Impact Ionization in High Resistivity Silicon Induced by an Intense Terahertz Field Enhanced by an Antenna Array // *New J. Phys.* 2015. V. 17. № 4. P. 043002.
2. Tarekegne A.T., Hirori H., Tanaka K., Iwaszczuk K., Jepsen P.U. Impact Ionization Dynamics in Silicon by MV/cm THz Fields // *New J. Phys.* 2017. V. 19. № 12. P. 123018.

3. *Hebling J., Hoffmann M.C., Hwang H.Y., Yeh K.-L., Nelson K.A.* Observation of Nonequilibrium Carrier Distribution in Ge, Si, and GaAs by Terahertz Pump—Terahertz Probe Measurements // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 3. P. 035201.
4. *Hirori H., Shinokita K., Shirai M., Tani S., Kadoya Y., Tanaka K.* Extraordinary Carrier Multiplication Gated by a Picosecond Electric Field Pulse // *Nat. Commun.* 2011. V. 2. № 1. P. 594.
5. *Lange C., Maag T., Hohenleutner M., Baierl S., Schubert O., Edwards E.R.J., Bougeard D., Woltersdorf G., Huber R.* Extremely Nonperturbative Nonlinearities in GaAs Driven by Atomically Strong Terahertz Fields in Gold Metamaterials // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113. № 22. P. 227401.
6. *Zhang B., Ma Z., Ma J., Wu X., Ouyang C., Kong D., Hong T., Wang X., Yang P., Chen L., Li Y., Zhang J.* 1.4-mJ High Energy Terahertz Radiation from Lithium Niobates // *Laser Photon. Rev.* 2021. V. 15. № 3. P. 2000295.
7. *Vicario C., Ovchinnikov A.V., Ashitkov S.I., Agranat M.B., Fortov V.E., Hauri C.P.* Generation of 0.9-mJ THz Pulses in DSTMS Pumped by a Cr:Mg₂SiO₄ Laser // *Opt. Lett.* 2014. V. 39. № 23.
8. *Shalaby M., Hauri C.P.* Demonstration of a Low-frequency Three-dimensional Terahertz Bullet with Extreme Brightness // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 5976. P. 5976.
9. *Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B., Fortov V.E., Jazbinsek M., Hauri C.P.* Generation of Strong-field Spectrally Tunable Terahertz Pulses // *Opt. Express.* 2020. V. 28. № 23. P. 33921.
10. *Митрофанов А.В., Рожко М.В., Назаров М.М., Якушкин Н.В., Воронин А.А., Федотов А.Б., Сидоров-Бирюков Д.А.* Генерация терагерцового излучения релятивистскими лазерными импульсами на поверхности толстых твердотельных мишеней и тонких фольг // *Письма в ЖЭТФ.* 2024. Т. 119. № 3–4. С. 166.
11. *Румянцев Б.В., Пушкин А.В., Сулейманова Д.З., Жидовцев Н.А., Потемкин Ф.В.* Генерация перестраиваемого мощного малопериодного терагерцового излучения в органических кристаллах при накачке мультигигаваттными chirпированными лазерными импульсами ближнего ИК-диапазона на длине волны 1.24 мкм // *Письма в ЖЭТФ.* 2023. Т. 117. № 7–8(4). С. 571.
12. *Chefonov O.V., Ovchinnikov A.V., Romashevskiy S.A., Chai X., Ozaki T., Savel'ev A.B., Agranat M.B., Fortov V.E.* Giant Self-induced Transparency of Intense Few-cycle Terahertz Pulses in n-doped Silicon // *Opt. Lett.* 2017. V. 42. № 23. P. 4889.
13. *Chefonov O.V., Ovchinnikov A.V., Agranat M.B., Fortov V.E., Efimenko E.S., Stepanov A.N., Savel'ev A.B.* Nonlinear Transfer of an Intense Few-cycle Terahertz Pulse Through Opaque n-doped Si // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 98. № 16. P. 165206.
14. *Woldegeorgis A., Kurihara T., Beleites B., Bossert J., Grosse R., Paulus G.G., Ronneberger F., Gopal A.* THz Induced Nonlinear Effects in Materials at Intensities above 26 GW/cm² // *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves.* 2018. V. 39. № 7. P. 667.
15. *Dey I., Jana K., Fedorov V.Y., Koulouklidis A.D., Mondal A., Shaikh M., Sarkar D., Lad A.D., Tzortzakis S., Couairon A., Kumar G.R.* Highly Efficient Broadband Terahertz Generation from Ultrashort Laser Filamentation in Liquids // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 1.
16. *Агранат М.Б., Ашитков С.И., Иванов А.А., Кнященко А.В., Овчинников А.В., Фортвов В.Е.* Тераваттная фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите // *Квантовая электроника.* 2004. Т. 34. № 6. С. 506.
17. *Vicario C., Jazbinsek M., Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Ashitkov S.I., Agranat M.B., Hauri C.P.* High Efficiency THz Generation in DSTMS, DAST, and OH1 Pumped by Cr:Forsterite Laser // *Opt. Express.* 2015. V. 23. № 4. P. 4573.
18. *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.
19. *Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V., Agranat M.B., Kudryavtsev A.V., Mishina E.D., Yurkevich A.A.* Free-carrier Generation Dynamics Induced by Ultrashort Intense Terahertz Pulses in Silicon // *Opt. Express.* 2021. V. 29. № 16. P. 26093.
20. *Agranat M.B., Ovchinnikov A.V., Chefonov O.V.* Ionization of a Silicon Surface Layer Induced by a High-Intensity Subpicosecond Electric Field // *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves.* 2024. V. 45. P. 383.
21. *Randall C.M., Rawcliffe R.D.* Refractive Indices of Germanium, Silicon, and Fused Quartz in the Far Infrared // *Appl. Opt.* 1967. V. 6. № 11. P. 1889.
22. *Schinke C., Christian Peest P., Schmidt J., Brendel R., Bothe K., Vogt M.R., Kröger I., Winter S., Schirmacher A., Lim S., Nguyen H.T., Macdonald D.* Uncertainty Analysis for the Coefficient of Band-to-band Absorption of Crystalline Silicon // *AIP Adv.* 2015. V. 5. № 6. P. 067168.
23. *Redmer R., Madureira J.R., Fitzer N., Goodnick S.M., Schattke W., Schöll E.* Field Effect on the Impact Ionization Rate in Semiconductors // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 2. P. 781.
24. *Kunikiyo T., Takenaka M., Morifuji M., Taniguchi K., Hamaguchi C.* A Model of Impact Ionization Due to the Primary Hole in Silicon for a Full Band Monte Carlo Simulation // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 10. P. 7718.

УДК 533.6

ПОДАВЛЕНИЕ ВОЛН НЕУСТОЙЧИВОСТИ В СТОХАСТИЧЕСКИ ВОЗБУЖДЕННОЙ ТУРБУЛЕНТНОЙ НИЗКОСКОРОСТНОЙ СТРУЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УПРЕЖДАЮЩЕГО УПРАВЛЕНИЯ¹

© 2024 г. И. А. Моралев^{1, *}, А. Я. Котвицкий¹, О. П. Бычков²¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия² Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, г. Жуковский, Россия

*E-mail: morler@mail.ru

Поступило в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 12.08.2024 г.

Принято к публикации 08.10.2024 г.

Впервые продемонстрирована возможность упреждающего управления когерентными структурами (волнами неустойчивости) в низкоскоростной стохастически возбужденной турбулентной струе при числах Маха $M = 0.11$ и Рейнольдса $Re = 1.2 \times 10^5$. Управляющие возмущения вводились в струю с помощью плазменного актуатора на основе барьерного разряда, размещенного на кромке сопла. Возбуждение струи осуществлялось естественными широкополосными возмущениями. Сигнал для управления был получен с помощью термоанемометра, установленного внутри сопла. Получено снижение пульсаций скорости, ассоциированных с волнами неустойчивости, на 2 дБ по всей длине струи в области чисел Струхала $0.2 \leq Sh \leq 2$. Показано, что подавление возмущений приводит к некоторому уменьшению толщины сдвигового слоя на границе струи.

DOI: 10.31857/S0040364424040161

ВВЕДЕНИЕ

Волны неустойчивости (ВН) – это крупные когерентные структуры, возбуждаемые в турбулентной струе в результате развития неустойчивости Кельвина–Гельмгольца [1]. В затопленных дозвуковых струях волны неустойчивости сами по себе не приводят к существенному излучению звука. Однако в некоторых случаях ВН могут быть источниками акустического шума, регистрируемого в дальнем поле [2, 3], и, соответственно, вносить свой вклад в общий акустический шум самолета. Такая ситуация реализуется для сверхзвуковых струй [3] и сильно нагретых струй, когда фазовая скорость возмущений превышает скорость звука во внешнем потоке. Кроме того, в случае, когда в ближнем поле струи расположена рассеивающая поверхность (например, отклоненный закрылок [2]), происходит переизлучение энергии гидродинамиче-

ских пульсаций из ближнего поля в акустические возмущения. Наличие когерентных структур на начальном участке дозвуковой струи делает ее чувствительной к различного рода периодическим воздействиям. Так, известно [4], что дополнительное возбуждение возмущений при числах Струхала $Sh = 0.3–0.6$ способствует уменьшению дальности струи за счет роста турбулентной вязкости. При этом высокочастотное возбуждение ($Sh > 2$) приводит к увеличению толщины сдвигового слоя струи на начальном участке, уменьшению инкрементов нарастания для длинноволновых возмущений и, как следствие, к росту длины потенциального участка струи [4, 5].

С точки зрения теории управления, сдвиговый слой турбулентной струи является устойчивой системой, обеспечивающей усиление модальных возмущений (волн неустойчивости), а также различных немодальных структур, таких как моды Орра и полосчатые структуры [6]. При этом в области потенциального участка струи (течение безвихревое) именно пакеты волн неустойчивости вносят основной вклад в

¹ По материалам XXIII Международного совещания по магнитоплазменной аэродинамике, Москва, 23–25 апреля 2024 г.

гидродинамические пульсации давления на небольшом удалении от струи (в ближнем поле). В естественных условиях эти возмущения могут быть вызваны рассеянием нестационарных возмущений на кромке сопла либо возникнуть в результате распределенной восприимчивости сдвигового слоя к мелкомасштабным турбулентным пульсациям и акустическим волнам. В конвективно-неустойчивых системах возможно противофазное подавление волн с помощью возмущений, вводимых актуатором. Эффективность возбуждения искусственных волн неустойчивости максимальна, когда оно реализуется непосредственно у кромки сопла, в высокоскоростной части течения. Для плазменных актуаторов на основе барьерного разряда показано в [7, 8], что при достаточно высокой скорости истечения основной механизм воздействия связан с тепловыделением в разряде, которое приводит к колебаниям давления у кромки сопла и далее формирует в асимптотической области волну неустойчивости.

Противофазное управление волнами неустойчивости в турбулентной струе было реализовано в работах [2, 9]. Сигнал управления был получен с микрофона ближнего поля, в качестве актуатора использован высокочастотный диэлектрический барьерный разряд, организованный на кромке сопла. Показано, что существует возможность подавления как искусственных, так и естественных волн неустойчивости в узком диапазоне частот.

В описанных выше работах микрофон располагался по потоку от точки воздействия, т.е. данная система является системой с обратной связью (сигнал распространяется от выхода ко входу). При подавлении выходного сигнала устойчивой системы с помощью обратной связи существует известное ограничение на интегральное снижение мощности выхода, известное также как теорема Бode [10]. Можно сказать, что возможность предсказания фазы случайного сигнала определяется шириной его спектра.

В реальных авиационных приложениях струи редко бывают невозбужденными. Крупномасштабные пульсации скорости на выходе из сопла могут создаваться акустическими возмущениями, приходящими из камеры сгорания, от лопаток вентилятора и т.д. Это означает, что в таких струях возможно получение информации о возмущениях против потока от кромки сопла, и для таких струй имеет смысл задача упреждающего управления волнами неустойчивости, которая может быть реализована в широкой полосе частот независимо от спектра усиления возмущений в струе. Реализации такого подхода и посвящена данная работа.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводились в лаборатории 21.3 в ОИВТ РАН. Схема эксперимента показана на рис. 1а. Турбулентная струя со скоростью $U = 40$ м/с формировалась на выходе из круглого конического сопла диаметром $D = 45$ мм при комнатной температуре воздуха и давлении порядка 1 атм. Соответствующее число Рейнольдса составляло $Re = 1.2 \times 10^5$. Воздух подавался от нагнетающего вентилятора, из-за чего струя оказывалась достаточно возбужденной; пульсации продольной скорости составляли порядка 1.5% от скорости струи, в то время как в невозбужденных струях это значение измеряется долями процента. Измерения парой термоанемометров показали, что существенная часть этого сигнала (около 50% по мощности) скоррелирована по сечению струи. Измерения пульсаций выполнялись с помощью термоанемометров постоянной температуры Dantec с размером чувствительного элемента 5×1000 мкм² при коэффициенте перегрева чувствительного элемента 0.8 (показаны зелеными прямоугольниками на рис. 1а).

Электродная система была сформирована на кромке сопла методом холодного газодинамического напыления. Кромка алюминиевого сопла была покрыта корундом 1 толщиной 0.5 мм, на его поверхности был сформирован коронирующий электрод 2 для формирования барьерного разряда (рис. 1б, 1в). Нижняя кромка коронирующего электрода располагалась на расстоянии 3 мм от кромки сопла, верхняя отстояла от нее более чем на 15 мм. Напряжение прикладывалось между коронирующим электродом и металлическим основанием 3. Разряд питался переменным напряжением частотой 150 кГц и амплитудой до 8 кВ, формируемым на выходе генератора с выходным резонансным фильтром. Средняя мощность, вложенная в разряд, не превышала 100 Вт. Модуляция разряда достигалась отстройкой частоты возбуждения от резонанса, величина отстройки пропорциональна сигналу управления.

Принципиальная схема системы управления приведена на рис. 1а. Струя, как объект управления, может быть в данном случае представлена как комбинация двух подсистем P_0 и P_1 , соответствующих распространению возмущений от первого термоанемометра до кромки сопла и от кромки до второго датчика. Цилиндрическая система координат (R, X, φ) связана с центром выходного сечения сопла. Обратная связь реализована по сигналу первого термоанемометра y_1 , расположенного в ядре струи в точке $X/D = -0.1$, $R/D = 0.1$ (рис. 1а). Предполагается, что этот сигнал линейно связан с возмущением w , при-

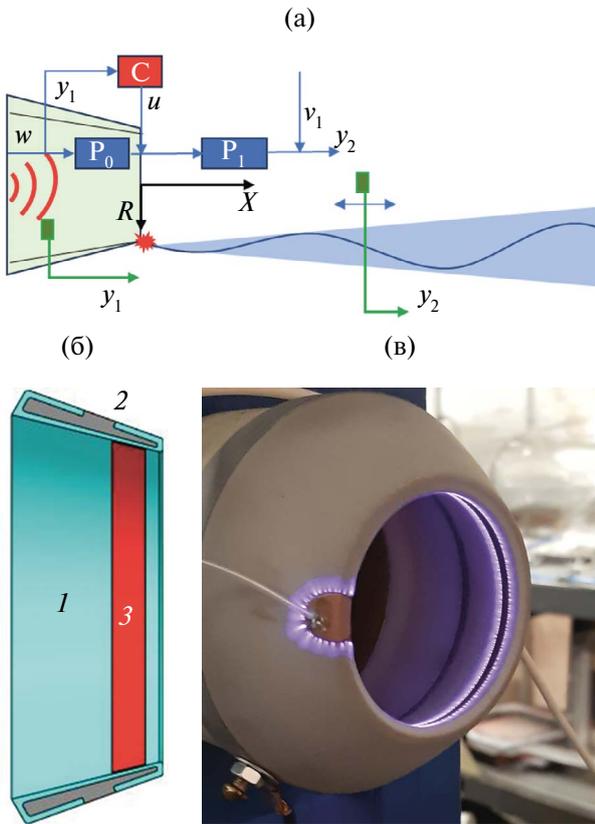


Рис. 1. Схема эксперимента и принципиальная схема системы управления (а); конструкция плазменного актуатора (б): 1 – керамическое напыление, 2 – внутренний электрод (основание), 3 – коронирующий электрод; (в) – фотография сопла с разрядом на кромке.

ходящим на кромку сопла из форкамеры. Входной сигнал задерживался, инвертировался с помощью цифрового сигнального процессора модуля LCard E14-440D (С на рис. 1а) и подавался на вход модуляции источника высокочастотного напряжения, управляя напряжением разряда (сигнал u). Пульсации в ближнем поле регистрировались с использованием второго термоанемометра y_2 , устанавливаемого на оси струи на различном удалении от сопла. При таком расположении датчик регистрирует только осесимметричные пакеты волн неустойчивости (с азимутальным числом $m = 0$). Подстройка системы производилась вручную варьированием задержки сигнала и коэффициента пропорциональности между амплитудой напряжения разряда u и сигналом y_1 . Наконец, в сигнале второго термоанемометра присутствует добавленное возмущение v_1 , не коррелированное с исходными волнами неустойчивости w . Эта добавка ограничивает возможность подавления сигнала на больших расстояниях от сопла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а показаны спектры пульсаций продольной компоненты скорости u' на разном удалении от сопла в контрольном эксперименте и при оптимальном управлении. Видно, что на срезе сопла наблюдается широкополосный максимум в полосе до 1 кГц, соответствующий возмущениям, приходящим из форкамеры (в то время как спектр невозбужденной струи имеет плоскую форму). По потоку этот максимум попадает в область $0.1 < Sh < 2$, соответствующую усилению пакетов волн неустойчивости в турбулентной струе.

Видно, что при подавлении волнами неустойчивости естественных возмущений, инициированных на кромке сопла разрядом, происходит снижение величины пульсаций в максимуме примерно на 37% по мощности, что соответствует 2 дБ. На рис. 2б показаны кривые нарастания

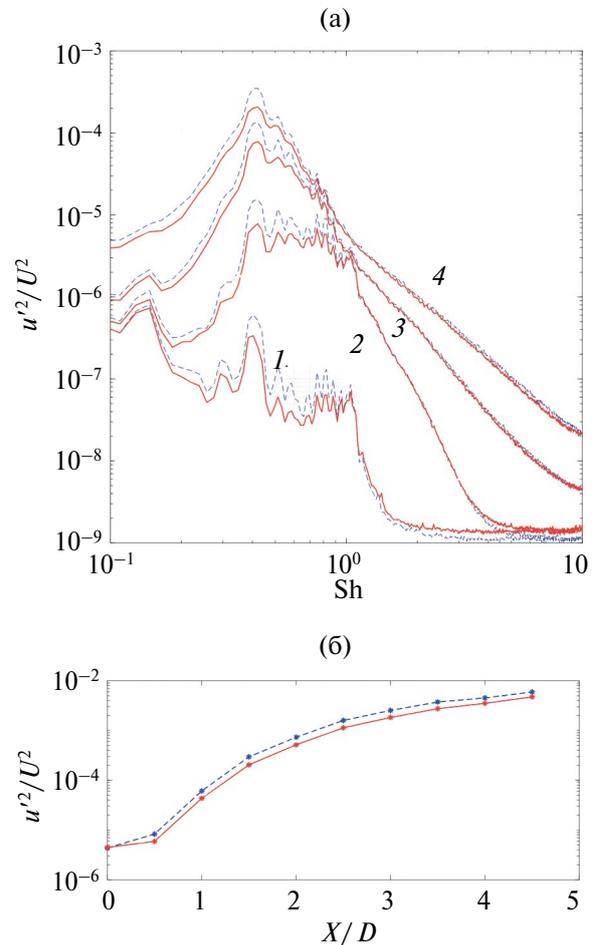


Рис. 2. Спектры, измеренные термоанемометром на оси струи (а): 1 – в сечении $X/D = 0.5$, 2 – 1.5, 3 – 2.5, 4 – 3; (б) – кривые нарастания суммарных пульсаций продольной скорости в полосе 10–2000Гц ($0.2 \leq Sh \leq 2$): штриховая кривая – контрольные измерения, сплошная – с управлением.

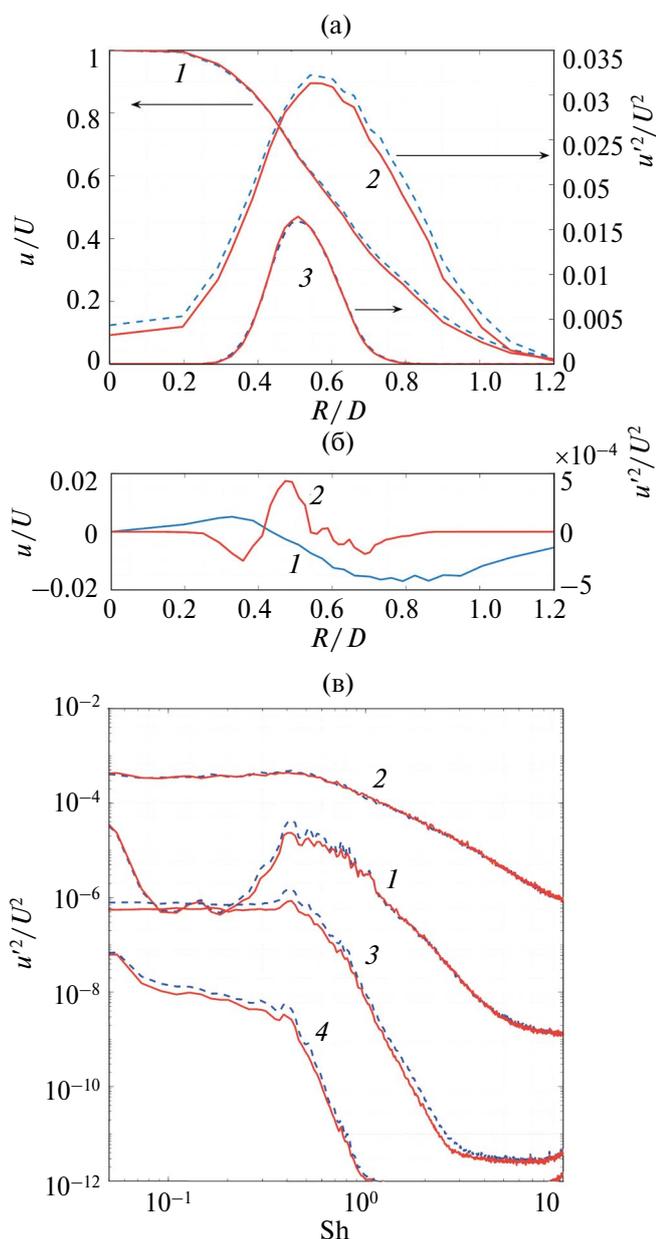


Рис. 3. Профили скорости (а) в положении $X/D = 2$ (1), пульсаций в полной полосе частот (2) и в полосе $Sh = 3-9$ (3); (б) – разность профилей скорости (1) и высокочастотных пульсаций (2) при управлении и без него; (в) – спектры пульсаций в положении $X/D = 2$: 1 – $R/D = 0$, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 1.5; штриховая кривая – контрольные измерения, сплошная – с управлением.

суммарных пульсаций продольной скорости, по которым можно оценить величину снижения мощности пульсаций на оси струи на различных расстояниях от кромки сопла. Снижение величины пульсаций наблюдается во всей пространственной области доминирования линейных гидродинамических возмущений, что позволяет говорить об управлении крупномасштабными структурами, сходящими с кромки сопла.

Были исследованы профили средней скорости и пульсаций скорости в сдвиговом слое струи (рис. 3а, 3в). Можно отметить, что низкочастотное снижение пульсаций продольной скорости наблюдается не только на оси струи, но и во всем потенциальном ядре, сдвиговом слое и ближнем поле вне струи. При этом полученное снижение сосредоточено в низкочастотной области спектра и не затрагивает область мелко-масштабной турбулентности. Обнаружено, что подавление естественной волны неустойчивости в данных условиях приводит также к небольшому уменьшению толщины сдвигового слоя, что видно на профилях как средней скорости, так и высокочастотных пульсаций (рис. 3б). Оценка по уровню 25–75% скорости струи показывает уменьшение толщины сдвигового слоя на 5%. Предполагается, что данный эффект обусловлен ослаблением кинематического переноса на больших масштабах, которое вызвано снижением амплитуды волн неустойчивости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для стохастически возбужденных турбулентных струй при доминировании в сдвиговом слое возмущений, зарождающихся на кромке сопла, возможно использование упреждающего управления для снижения амплитуды волн неустойчивости в широкой полосе частот. Такая возможность обусловлена высокой когерентностью пульсаций скорости на срезе сопла и порождаемых в струе волновых пакетов. Подавление волн неустойчивости приводит к уменьшению толщины сдвигового слоя и, предположительно, к некоторому увеличению дальности струи.

Работа выполнена в рамках госзадания ОИВТ РАН № 075-00270-24-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jordan P., Colonius T. Wave Packets and Turbulent Jet Noise // Annu. Rev. Fluid Mech. 2013. V. 45. P. 173.
2. Копьев В.Ф., Бычков О.П., Копьев В.А., Фараносов Г.А., Моралев И.А., Казанский П.Н. Активное управление шумом взаимодействия струи и крыла с помощью плазменных актуаторов в узкой полосе частот // Акуст. журн. 2023. Т. 69. № 2. С. 177.
3. Копьев В.Ф., Битюрин В.А., Беляев И.В., Гордин С.М., Зайцев М.Ю., Климов А.И., Копьев В.А., Моралев И.А., Остриков Н.Н. Управление шумом струи с помощью плазменных актуаторов диэлектрического барьерного разряда // Акуст. журн. 2012. Т. 58. № 4. С. 473.
4. Власов Е.В., Гиневский А.С. Акустическое воздействие на аэродинамические характеристики турбулентной струи // Изв. АН СССР. МЖГ. 1967. № 4. С. 133.

5. *Samimy M., Webb N., Esfahani A.* Reinventing the Wheel: Excitation of Flow Instabilities for Active Flow Control Using Plasma Actuators // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. V. 52. P. 354002.
6. *Pickering E., Rigas G., Nogueira P.A., Cavalieri A.V., Schmidt O.T., Colonius T.* Lift-up, Kelvin–Helmholtz and Orr Mechanisms in Turbulent Jets // *J. Fluid. Mech.* 2020. V. 896. № A2. P. 1.
7. *Kopiev V.F., Akishev Y.S., Belyaev I.V. et al.* Instability Wave Control in Turbulent Jet by Plasma Actuators // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 505201.
8. *Стариковский А.Ю., Александров Н.Л.* Управление газодинамическими потоками с помощью сверхбыстрого локального нагрева в сильнонеравно-весной импульсной плазме // *Физика плазмы.* 2021. Т. 47. С. 126.
9. *Копьев В.Ф., Бычков О.П., Копьев В.А., Фараносов Г.А., Моралев И.А., Казанский П.Н.* Управление волнами неустойчивости в невозбужденной турбулентной струе с помощью плазменных актуаторов в узкой полосе частот // *Акуст. журн.* 2021. Т. 67. № 4. С. 431.
10. *Åström K.J., Murray R.M.* Feedback Systems: An Introduction for Scientists and Engineers. Princeton: University Press, 2008. 408 p.

УДК 532.529:534.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ С МНОГОСЛОЙНОЙ СРЕДОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ СЛОЙ ВЯЗКОУПРУГОЙ ПУЗЫРЬКОВОЙ ЖИДКОСТИ

© 2024 г. Д.А. Губайдуллин, Ю.В. Федоров*, Р.Р. Зарипов**

*Институт механики и машиностроения – ОСП ФГБУН «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр РАН», Казань, Россия*

**E-mail: kopperfildd@yandex.ru*

***E-mail: rinat_zaripov.imm@mail.ru*

Поступило в редакцию 11.04.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принято к публикации 09.07.2024 г.

Рассмотрена задача об отражении и прохождении акустической волны через многослойную среду, содержащую слой вязкоупругой жидкости с покрытыми упругой оболочкой пузырьками газа. Для системы «вода–акриловая пластина–пузырьковая жидкость–акриловая пластина–вода» рассчитаны коэффициенты отражения и прохождения волны и представлено сопоставление с экспериментальными данными. Проиллюстрировано влияние упругости несущей жидкости и оболочки пузырьков на отражение и прохождение волны через многослойную среду.

DOI: 10.31857/S0040364424040172

ВВЕДЕНИЕ

Распространение волн в сложных слоистых средах является активным предметом исследования. Особый интерес представляет слоистая среда, содержащая пузырьковую жидкость [1–9]. Связано это как с природными процессами, например, в придонных слоях, содержащих газовые пузырьки в морях, озерах, либо вблизи поверхности [1, 2], так и с технологическими процессами [8, 9]. В работе [8] приведено описание конструкции и характеристик комбинированной панели, состоящей из двух стекол или пластин поликарбонатов, пространство между которыми заполнено пузырьковой жидкостью для защиты информации одновременно по акустическому, оптическому и электромагнитному техническим каналам. В [9] приведено описание методики использования контрастных веществ (покрытые оболочкой пузырьки) для повышения качества ультразвуковых изображений внутренних органов человека. В этом случае имеет место пятислойная среда: кровь с инкапсулированными пузырьками внутри капилляра, окруженного биологической тканью. На основании этого в [10] экспериментальным путем изучено отражение акустической волны от многослойной среды «вода – акриловая пласти-

на – пузырьковая жидкость – акриловая пластина – вода». Проиллюстрировано влияние объемного содержания пузырьков на зависимость коэффициента отражения от частоты возмущений.

С основными подходами к исследованию акустики пузырьковых жидкостей можно ознакомиться в известных монографиях [11, 12], а с некоторыми публикациями – в обзорах [13–15].

В настоящей работе представлена математическая модель отражения и прохождения акустической волны через многослойную среду, содержащую вязкоупругую жидкость с покрытыми оболочкой пузырьками газа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для анализа взаимодействия акустического сигнала с многослойным объектом используется следующая методика расчета. Согласно [16], результатом отражения и прохождения плоской монохроматической волны $\exp[i(\omega t - Kx)]$ через многослойный объект являются плоские волны $R\exp[i(\omega t - Kx)]$ и $T\exp[i(\omega t - Kx)]$, где R и T – соответственно коэффициенты отражения и прохождения волны, которые определяются через импедансы слоев Z_j и входные импедансы границ слоев Z_j^{in} . Для многослойного объекта, состоящего из n слоев, коэффициенты R и T имеют вид [16]

$$R = \frac{Z_n^{\text{in}} - Z_{n+1}}{Z_n^{\text{in}} + Z_{n+1}}, \quad (1)$$

$$T = \prod_{j=1}^n \left(\frac{Z_j^{\text{in}} + Z_j}{Z_j^{\text{in}} + Z_{j+1}} \exp(iK_j d_j) \right), \quad (2)$$

$$Z_j = \rho_j \frac{\omega}{K_j}, \quad Z_j^{\text{in}} = \frac{Z_{j-1}^{\text{in}} - iZ_j \operatorname{tg}(K_j d_j)}{Z_j - iZ_{j-1}^{\text{in}} \operatorname{tg}(K_j d_j)} Z_j,$$

$$Z_1^{\text{in}} = Z_1, \quad i^2 = -1,$$

где d_j , K_j – толщина и волновое число j -го слоя; ω – частота возмущений. Для однородного слоя волновое число определяется как $K_j = \omega/C_j$, где C_j – скорость звука в j -м слое. В одном из слоев рассматривается наличие пузырьковой жидкости, т.е. неоднородная и поглощающая среда, поэтому используется зависимость комплексного волнового числа от частоты возмущений. Определяется она следующим образом. Записывается модифицированное уравнение Релея–Ламба для инкапсулированного пузырька в вязкоупругой жидкости [17]

$$\rho_d R_1 \ddot{R}_1 - 0.5 \rho_{d2} \dot{R}_1^2 + 2 \rho_{d1} \dot{R}_1^2 = p_g - p_\infty - \frac{2\sigma_1}{R_1} - \frac{2\sigma_2}{R_2} + 3 \int_{R_1}^{R_2} \frac{\tau_{rr,s}}{r} dr + 3 \int_{R_2}^{\infty} \frac{\tau_{rr,l}}{r} dr, \quad (3)$$

$$\rho_d = \rho_s + (\rho_l - \rho_s) \frac{R_1}{R_2}, \quad \rho_{d2} = \rho_s + (\rho_l - \rho_s) \frac{R_1^4}{R_2^4}.$$

Здесь R_1 – радиус пузырька газа; R_2 – радиус пузырька вместе с оболочкой; p – давление; r – радиальная координата; ρ – плотность; σ_1 , σ_2 – коэффициенты поверхностного натяжения на границе газ–оболочка и оболочка–несущая жидкость; τ_{rr} – нормальное напряжение; индекс s относится к оболочке пузырька, g – к газу, l – к несущей жидкости. Для учета вязкоупругости оболочки и несущей жидкости принята реологическая модель Кельвина–Фойгта. В этом случае напряжение с деформацией связано следующим соотношением:

$$\tau_{rr} = 2G\varepsilon_{rr} + 2\mu\dot{\varepsilon}_{rr},$$

где G – модуль сдвига, μ – вязкость. В переменных задачи данное соотношение переписывается в виде

$$\tau_{rr,s} = -\frac{4R_1^2}{r^3} \left[\frac{G_s R_1}{3} \left(1 - \frac{R_{10}^3}{R_1^3} \right) + \mu_s \dot{R}_1 \right], \quad (4)$$

$$\tau_{rr,l} = -\frac{4R_2^2}{r^3} \left[\frac{G_l R_2}{3} \left(1 - \frac{R_{20}^3}{R_2^3} \right) + \mu_l \dot{R}_2 \right].$$

Здесь R_{10} – начальный радиус пузырька газа, R_{20} – начальный радиус инкапсулированного пузырька. Выражения (4) подставляются в уравне-

ние (3) и далее это уравнение линеаризуется с помощью $R_1 = R_{10} + R_1'$, $R_2 = R_{20} + R_2'$ с учетом условия несжимаемости оболочки $R_{10}^2 \dot{R}_1' = R_{20}^2 \dot{R}_2'$. В итоге получаем

$$\ddot{R}_1' + \delta \dot{R}_1' + X R_1' = \frac{p_g' - p_\infty'}{\rho_{d0} R_{10}}, \quad \delta = \delta_s + \delta_p, \quad (5)$$

$$\delta_s = \frac{1}{\rho_{d0} R_{10}^2} \frac{4\mu_s (R_{20}^3 - R_{10}^3)}{R_{20}^3}, \quad \delta_l = \frac{1}{\rho_{d0} R_{10}^2} \frac{4\mu_l R_{10}^3}{R_{20}^3},$$

$$X = \frac{1}{\rho_{d0} R_{10}^2} \times$$

$$\times \left[\frac{4}{R_{20}^3} (G_s (R_{20}^3 - R_{10}^3) + G_l R_{10}^3) - \frac{2\sigma_2 R_{10}^3}{R_{20}^4} - \frac{2\sigma_1}{R_{10}} \right].$$

В работе [18] решена задача теплообмена между газом, упругой оболочкой пузырька и несущей жидкостью. Показано, что можно не учитывать теплоотдачу между жидкостью и оболочкой, а учитывать напрямую между жидкостью и газом, как для обычных пузырьковых жидкостей. Таким образом, линеаризованное уравнение энергии можно записать в виде [5, 18]

$$\frac{dp_g'}{dt} = -\frac{3\gamma p_{g0}}{R_{10}} \frac{dR_1'}{dt} - 3i\omega p_g' (\gamma - 1) \frac{y_g \operatorname{cth} y_g - 1}{y_g^2}, \quad (6)$$

$$y_g = \sqrt{\frac{i\omega R_{10}^2}{\kappa_g}},$$

$$p_{g0} = p_\infty + \frac{2\sigma_1}{R_{10}} + \frac{2\sigma_2}{R_{20}}.$$

Здесь κ – коэффициент температуропроводности, γ – показатель адиабаты. Решения уравнений (5), (6) ищутся в виде бегущих волн $R_1' = \Delta R \exp(i\omega t)$, $p_g' = \Delta p_g \exp(i\omega t)$, где ΔR и Δp_g – амплитуды волн. Данные амплитуды подставляются в волновое уравнение для пузырьковой жидкости [19]

$$\frac{1}{C_l^2} \frac{\partial^2 p_\infty}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 p_\infty}{\partial x^2} = 4\pi\rho_l \int_0^\infty R_{10}^2 \ddot{R}_1' N dR_{10},$$

где C_l – скорость звука в несущей жидкости, N – функция распределения пузырьков по размерам. После несложных преобразований определяется зависимость комплексного волнового числа от частоты возмущений в простейшем монодисперсном случае

$$\frac{K_*^2}{\omega^2} = \frac{1}{C_l^2} + \frac{4\pi\rho_l R_{10} n}{\rho_{d0} (\omega_0^2 + i\omega\delta - \omega^2)}, \quad (7)$$

$$n = \frac{3\alpha}{4\pi R_{10}^3}, \quad \delta = \delta_s + \delta_l + \delta_a + \delta_p, \quad \delta_a = \frac{\omega^2 R_{20}}{C_l},$$

$$\delta_t = \frac{p_{g0}}{\rho_{d0} R_{10}^2} \frac{\text{Im} \Phi}{\omega}, \Phi = \frac{3\gamma}{1 + \Psi}, \Psi = 3(\gamma - 1) \frac{y_g \text{cthy}_g - 1}{y_g^2},$$

$$R_{20} = R_{10} + r_s, \omega_0^2 = X + \frac{p_{g0} \text{Re} \Phi}{\rho_{d0} R_{10}^2}. \quad (8)$$

Здесь α – объемное содержание включений, r_s – толщина оболочки, ω_0 – резонансная частота инкапсулированных пузырьков.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В соответствии с экспериментальной работой [10] рассмотрим отражение и прохождение акустической волны через пузырьковую жидкость, находящуюся между двумя акриловыми пластинами. Акриловые пластины находятся в воде. Толщина пузырькового слоя равна 4 см, толщина акриловых пластин – 3 мм, радиус пузырьков воздуха – 1 мм. Давление смеси – 0.1 МПа, температура – 288 К, плотность акриловых пластин – 1300 кг/м³, скорость звука – 3000 м/с. Расчеты проведены по формулам (1), (2) и (7). На рис. 1 представлено влияние оболочки пузырьков и упругости несущей жидкости на зависимости коэффициентов отражения и прохождения от частоты возмущений. Во-первых, видно, что в области резонансной частоты пузырьков наблюдаются максимум коэффициента отражения и минимум коэффициента прохождения. При данной частоте пузырьковый слой практически полностью отражает падающую акустическую волну. Во-вторых, наличие упругости несущей жидкости и оболочки пузырьков приводит к уменьшению коэффициента отражения и увеличению коэффициента прохождения при частотах $f < f_2$, где f_2 – резонансная частота инкапсулиро-

ванных пузырьков в упругой жидкости, рассчитываемая по формуле (8). Это связано с тем, что оболочка пузырьков замедляет их радиальные колебания, и тем самым происходит меньшее рассеяние акустической волны. В-третьих, заметен сдвиг максимума коэффициента отражения и минимума коэффициента прохождения вправо, что связано с увеличением резонансной частоты покрытых пузырьков, см. формулу (8). В-четвертых, при частотах $f < f_1$ для кривой 1 и $f < f_2$ для кривой 2 появляются несколько локальных экстремумов, что связано с соотношением между длиной акустической волны и толщиной пузырькового слоя. В [20] установлено, что минимальные значения коэффициента отражения достигаются, когда

$$d = \frac{\lambda n}{2}, n = 1, 2, \dots, \quad (9)$$

а максимальные значения – при $d = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{2} + n \right)$, $n = 0, 1, \dots$, где d – толщина слоя, λ – длина волны.

К примеру, первый минимум кривой 1 на рис. 1а наблюдается при частоте $f = 1700$ Гц, а второй – при $f = 2500$ Гц. Согласно соотношению (9), длины волн для этих двух частот составляют 0.08 и 0.04 м соответственно. Таким образом, можно определить значения скорости звука, как произведение длины волны на частоту возмущений: $C = 136$ м/с при $f = 1700$ Гц и $C = 100$ м/с при $f = 2500$ Гц. Эти же значения можно получить по соотношению (7) и формуле $C = 2\pi f / (\text{Re} K_*)$. Аналогичным образом определяются и максимумы коэффициента отражения. Экстремумы кривых, которые наблюдаются при частотах $f > f_2$, связаны с наличием двух акриловых пластин в жидкости. В этом случае

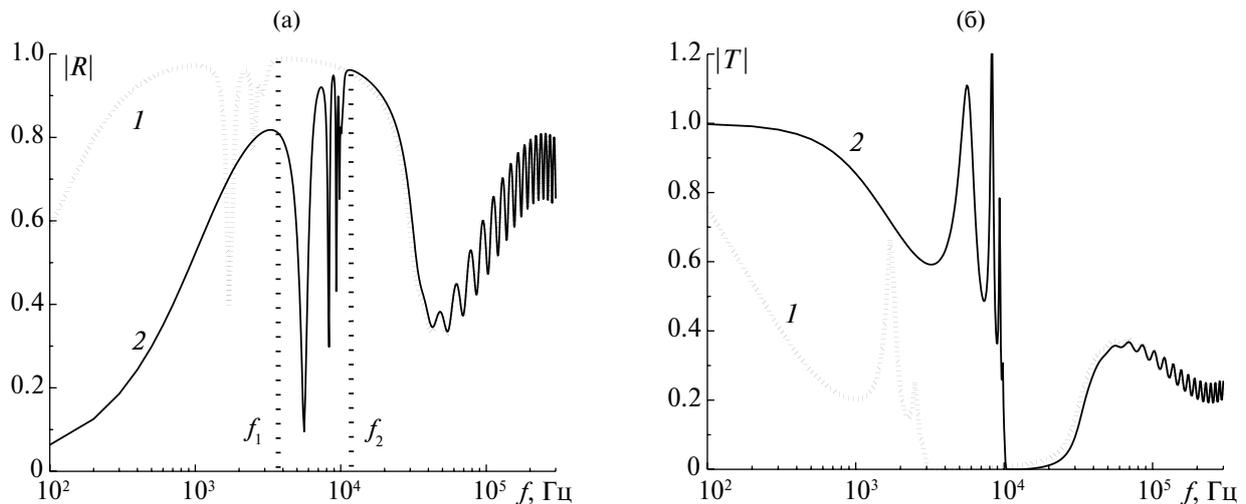


Рис. 1. Зависимости коэффициентов отражения (а) и прохождения (б) от частоты возмущений: 1 – слой воды с пузырьками воздуха, 2 – слой упругой жидкости с покрытыми латексной оболочкой пузырьками воздуха; $r_s = 10^{-4}$ м, $R_1 = 10^{-3}$ м, $G_s = G_l = 10^6$ Па, $\alpha = 0.005$.

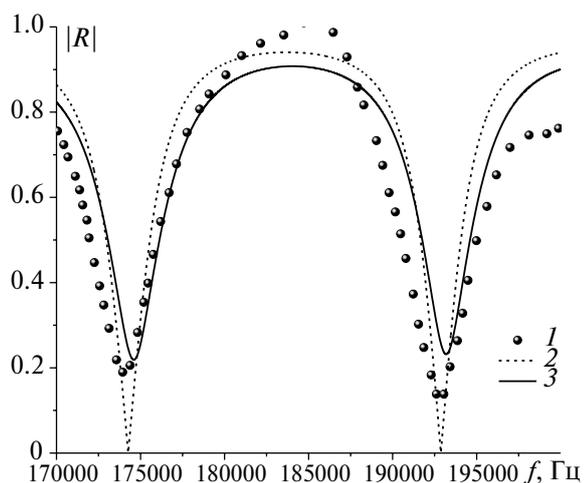


Рис. 2. Сравнение коэффициента отражения с экспериментальными данными [10] (1) – нет пузырьков, 2 – при наличии пузырьков в слое; $\alpha = 0.0005$, $R_1 = 10^{-3}$ м, $r_s = G_s = G_l = 0$.

явное определение выражений экстремумов затруднено в связи со сложностью задачи.

На рис. 2 приведено сравнение зависимости коэффициента отражения от частоты возмущений с экспериментальными данными [10]. Можно заключить, что минимумы коэффициента отражения связаны с наличием двух акриловых пластин. При этом при наличии пузырьков в слое минимальные значения увеличиваются, что также подтверждается экспериментальными данными. В целом наблюдается удовлетворительное соответствие теории и эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных результатов расчетов показано, что наличие упругости несущей жидкости и оболочки пузырьков приводит:

- к уменьшению коэффициента отражения и увеличению коэффициента прохождения при частотах, меньших резонансной частоты инкапсулированных пузырьков;

- к сдвигу максимума коэффициента отражения и минимума коэффициента прохождения в сторону большей частоты возмущений.

В частном случае найдено удовлетворительное соответствие результатов теоретических расчетов с известными экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев В.А., Руденко О.В. Нелинейный звук в слое газонасыщенных осадков // Акуст. журн. 2015. Т. 61. № 2. С. 169.
2. Григорьев В.А., Луньков А.А., Петников В.Г. Затухание звука в мелководных акваториях с газонасыщенным дном // Акуст. журн. 2015. Т. 61. № 1. С. 90.
3. Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Влияние фазовых переходов на отражение акустических волн от границы парогазожидкостной смеси // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 317.
4. Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Особенности отражения акустических волн от границы или слоя двухфазной среды // Акуст. журн. 2018. Т. 64. № 2. С. 162.
5. Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Вдовенко И.И. Особенности отражения и прохождения акустических волн на границе «чистой» и пузырьковой жидкостей при прямом их падении // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 284.
6. Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Вдовенко И.И. Особенности отражения и прохождения акустических волн на границе «чистой» и пузырьковой жидкостей при «косом» их падении // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 464.
7. Шагапов В.Ш., Булатова З.А., Шаяхметов Г.Ф. Особенности отражения импульсных сигналов от слоя с парогазовыми пузырьками перед жесткой стенкой в воде // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 760.
8. Зельманский О.Б., Петров С.Н. Комбинированная панель для защиты информации от утечки по техническим каналам // Вопросы защиты информации. 2015. № 1. С. 56.
9. Sheeran P.S., Dayton P.A. Phase-change Contrast Agents for Imaging and Therapy // Curr. Pharm. Des. 2012. V. 18. P. 2152.
10. Wang Y., Chen D., Cao X., He X. Theoretical and Experimental Studies of Acoustic Reflection of Bubbly Liquid in Multilayer Media // Appl. Sci. 2022. V. 12. P. 12264.
11. Нигматуллин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
12. Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р. Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
13. Вараксин А.Ю. Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков: проблемы и достижения // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 421.
14. Prosperetti A. Vapor bubbles // Annu. Rev. Fluid Mech. 2017. V. 49. P. 221.
15. Вараксин А.Ю. Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков с твердыми частицами, каплями и пузырями // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 926.
16. Бреховских Л.М., Гордин О.А. Акустика слоистых сред. М.: Наука, 1989. 416 с.
17. Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Акустика вязкоупругой жидкости с пузырьками газа, покрытыми вязкоупругой оболочкой // ИФЖ. 2022. Т. 95. № 3. С. 802.
18. Gubaidullin D.A., Gubaidullina D.D., Fedorov Yu.V. The Influence of Heat Transfer on the Acoustics of a Liquid with Encapsulated Bubbles // Lobachevskii J. Math. 2020. V. 41. № 7. P. 1202.
19. Commander K.W., Prosperetti A. Linear Pressure Waves in Bubbly Liquids: Comparison between Theory and Experiments // J. Acoust. Soc. Amer. 1989. V. 85. № 2. P. 732.
20. Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Падение акустической волны на многослойную среду, содержащую слой пузырьковой жидкости // Изв. РАН. МЖТ. 2017. № 1. С. 109.