



ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

нашему журналу 60 лет

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 2, 2023

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

Энергия взаимодействия в приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости в асимметричной комплексной плазме

И. А. Мартынова, И. Л. Иосилевский 163

Разрушение когерентных структур в стратифицированной газоразрядной плазме, возбуждаемой постоянным током, в синергетической модели

П. Ф. Курбатов 170

Проводимость и экранирование в плазме с произвольным вырождением электронов

С. А. Тригер, С. А. Маслов 177

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Исследование влияния физико-химических свойств частиц на теплопроводность полимерных композиционных материалов

Р. А. Шишкин 181

Электросопротивление сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$

Н. В. Волкова, В. В. Чистяков, Е. И. Патраков, С. М. Емельянова 193

Критические аномалии и фазовые диаграммы бинарной смеси

М. Ю. Беляков 198

Уравнение состояния и распределение размеров частиц в гиббсовской системе

В. В. Рязанов 205

Локальные структурные особенности и микроскопическая динамика расплава никеля: экспериментальное исследование и молекулярно-динамическое моделирование

Р. М. Хуснутдинов, Р. Р. Хайруллина, А. Л. Бельтюков, И. В. Стерхова, А. А. Суслов, В. И. Ладынов, А. В. Мокшин 220

ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

Экспериментальное и численное моделирование теплопереноса в импактной синтетической струе

В. В. Леманов, М. А. Пахомов, В. И. Терехов 226

Аналитико-численное решение задачи о нестационарном теплообмене встречных потоков

А. И. Филиппов, О. В. Ахметова, М. А. Зеленова 234

О механизме дестабилизации паровой пленки при нестационарном пленочном кипении

П. К. Канин, В. В. Ягов, А. Р. Забиров, И. А. Молотова, М. М. Виноградов, В. А. Рязанцев 241

Моделирование процесса горения гидрата метана с учетом неполного испарения выделившейся воды при его диссоциации

И. М. Баянов, И. К. Гималтдинов, М. В. Столповский 251

Интенсивная эмиссия капель при плавлении металлических образцов в высокочастотном индукторе

Т. И. Бородина, В. В. Глазков, Ю. П. Ивочкин, К. Г. Кубриков, О. А. Синкевич, И. О. Тепляков, С. М. Юдин 258

Интенсификация теплообмена и характеристики потока наножидкости при обтекании усеченного конуса в неограниченной полости

В. Ghozlani, S. Hadj-Salah, S. Bezi, B. Souayeh 265

Численное исследование нестандартных траекторий космических тел,
вторгнувшихся в атмосферу земли

Н. Г. Сызранова, В. А. Андрущенко

279

ОБЗОР

Кипение двухфазного потока наножидкости в мини- и микроканалах

M. Kabir, J. Downer, E. Preller, C. Tarau, B. Yang, J. Xu

285

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Аналитический метод расчета собственных чисел в задаче нестационарной
теплопроводности сферического тела

Ю. В. Видин, В. С. Злобин

315

Уравнение состояния оксида железа при давлении ≤ 1 ТПа

Д. Н. Николаев, И. В. Ломоносов

318

УДК 536.715

ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ПУАССОНА–БОЛЬЦМАНА В КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ПОЛОСТИ В АСИММЕТРИЧНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2023 г. И. А. Мартынова^{1, 2, *}, И. Л. Иосилевский^{1, 2}¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

*E-mail: martina1204@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

В работе рассматривается двухкомпонентная электронейтральная система классических макроионов конечных размеров с зарядом $Z \gg 1$ и точечных противоположно заряженных микроионов с единичным зарядом. В приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости учтен эффект нелинейного экранирования макроионов микроионами внутри полости. Рассчитана энергия взаимодействия всех частиц системы, которая по абсолютной величине существенно превышает значения, полученные некоторыми другими авторами.

DOI: 10.31857/S0040364423020138

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена изучению термодинамики комплексной плазмы. Под комплексной плазмой в настоящее время понимают достаточно много видов плазмы. Это равновесная коллоидная плазма [1, 2], неравновесная газоразрядная пылевая плазма [3, 4], плазма с конденсированной дисперсной фазой [5, 6], пылевая плазма серебристых облаков [7] и атмосферы белых карликов [8]. В данной работе рассматривается двухкомпонентная равновесная электронейтральная система макроионов с радиусом R_Z и большим зарядовым числом $Z \gg 1$ и точечных микроионов с единичным зарядом противоположного знака. Для определенности будем считать заряд макроиона $(-Ze)$ отрицательным, $Z > 0$ (далее зарядовое число Z называется “зарядом”). В работе изучается трехмерная сильно-неидеальная низко-температурная ионная система, наиболее близкая к коллоидной плазме. Характерная температура kT коллоидной плазмы комнатная (однако для некоторых результатов диапазон температур расширен), характерный заряд макроиона — 10^3 – 10^4 , его характерный радиус R_Z варьируется от 0.1 до 10 мкм, характерная концентрация макроионов n_Z составляет 10^5 – 10^9 см⁻³.

Термодинамика комплексной плазмы рассматривалась в большом числе работ. Например, описание однокомпонентной системы с эффективным потенциалом выполнено в [1, 6, 9, 10], многокомпонентных — в работах [11–15]. В частности, в

статье [11] рассматривались сильные корреляции точечных макроионов друг с другом в так называемом «приближении корреляционной полости». Основная идея этого приближения описана в работе [16], а позже независимо предложена в [17]. Его суть заключается в том, что в некоторой окрестности пробного макроиона (корреляционной полости) есть только микроионы, а другие макроионы отсутствуют. Это исправляет известную некорректность линеаризованного дебаевского приближения — проблему так называемой “отрицательной вероятности” (отрицательной величины концентрации макроионов на близких к пробному макроиону расстояниях). Таким образом, в пределах корреляционной полости с радиусом h концентрация макроионов полагается равной нулю, а вне полости описывается линеаризованным дебаевским приближением

$$n_Z(r) = \begin{cases} n_Z \left(1 + \frac{Ze\phi_{\text{out}}(r)}{kT} \right), & r \geq h, \\ 0, & r \leq h. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь n_Z — концентрация макроионов на бесконечности, где выполняется условие электронейтральности $Zn_Z = n_i$ (n_i — концентрация микроионов на бесконечности); $\phi_{\text{out}}(r)$ — средний электростатический потенциал, создаваемый макро- и микроионами за пределами полости. Более подробно приближение корреляционной полости будет рассмотрено ниже.

В статье [11] были получены аналитические формулы, позволяющие построить аппроксимации численных результатов нескольких других работ для энергии взаимодействия и некоторых зависимостей, описывающих колебательные свойства системы. Для этого в [11] рассмотрено линейное экранирование макроионов микроионами и внутри, и снаружи полости. Однако здесь есть некоторые ограничения, которые связаны с изучением линейного (дебаевского) экранирования макроионов внутри полости. Во-первых, в [11] исследуется именно линейаризованное приближение, однако на достаточно близких расстояниях к макроиону условие линейаризации нарушается для характерных параметров рассматриваемой комплексной плазмы $|e\phi(r)/(kT)| > 1$, где $\phi(r)$ – средний электростатический потенциал, создаваемый внутри полости всеми микро- и макроионами. Поэтому в нашей работе будем учитывать нелинейное экранирование внутри полости в рамках приближения Пуассона–Больцмана, т.е. рассмотрим более сильные корреляции микроионов с макроионом внутри полости, чем в статье [11]. Концентрация микроионов внутри полости при этом является экспоненциальной, а не линейаризованной, как в [11]. Во-вторых, макроионы в [11] считаются точечными, в то время как в настоящей работе предполагается их конечный размер. Указанные два отличия рассмотрены в следующем разделе.

Нелинейное экранирование макроионов рассматривалось ранее и в других приближениях, например в средней сферической ячейке Вигнера–Зейтца (ВЗ) [5, 18–20], а в статье [15] предложено аналитическое решение уравнения Пуассона–Больцмана для случаев сферической и аксиальной симметрии.

В представленной работе будет описано приближение Пуассона–Больцмана в корреляционной полости, где нелинейное экранирование рассматривается только внутри полости, затем рассчитана энергия взаимодействия всех частиц системы и продемонстрировано отличие от некоторых других работ.

ПРИБЛИЖЕНИЕ ПУАССОНА–БОЛЬЦМАНА В КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ПОЛОСТИ

Будем рассматривать отрицательно заряженные макроионы с зарядовым числом (зарядом) $-Z$, где $Z > 0$, и радиусом R_Z , а также положительные точечные микроионы с единичным зарядом.

Как отмечено во Введении, в приближении корреляционной полости концентрация макроионов внутри полости полагается равной нулю. В таком случае из условия равенства концентраций на границе полости и выражений для концентраций макроионов (1), а также средних электростатических потенциалов снаружи и внутри полости

$\phi_{\text{out}}(h) = \phi(h)$, создаваемых всеми частицами (микро- и макроионами), получим

$$\phi(h) = -\frac{kT}{Ze}. \quad (2)$$

Так как $Z \gg 1$, то на границе полости выполняется условие линейаризации. Следовательно, вне полости можно рассматривать дебаевское распределение микроионов. Учитывалось нелинейное экранирование внутри полости, поэтому там распределение микроионов бoльцмановское. Таким образом, концентрация микроионов имеет вид

$$n_i(r) = \begin{cases} n_i \left(1 - \frac{e\phi_{\text{out}}(r)}{kT}\right), & r \geq h, \\ n_{i0} \exp\left(-\left(\frac{e\phi(r)}{kT} - \frac{e\phi(h)}{kT}\right)\right), & r \leq h. \end{cases} \quad (3)$$

Из условия равенства концентраций микроионов на границе полости получаем их концентрацию $n_{i0} = n_Z(Z + 1)$ на этой границе.

Средний электростатический потенциал вне полости имеет дебаевский вид

$$\phi_{\text{out}}(r) = \frac{D}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_{\text{Dout}}}\right), \quad (4)$$

где r_{Dout} – дебаевский радиус вне полости, который определяется экранированием внешними макро- и микроионами:

$$r_{\text{Dout}} = \left(\frac{4\pi e^2}{kT} n_Z Z(Z + 1)\right)^{-1/2}. \quad (5)$$

С учетом равенства концентраций макроионов (1) на границе полости и (4) получаем

$$D = -\frac{hkT}{Ze} \exp\left(\frac{h}{r_{\text{Dout}}}\right). \quad (6)$$

Напряженность внутри неэлектронейтральной полости

$$E(r) = \frac{e}{r^2} \left(-Z + \int_{R_Z}^r n_i(r) 4\pi r^2 dr\right). \quad (7)$$

С учетом

$$\frac{d\phi(r)}{dr} = -E(r) \quad (8)$$

условие сшивки напряженностей на границе полости имеет следующий вид:

$$\frac{e}{h^2} \left(-Z + \int_{R_Z}^h n_i(r) 4\pi r^2 dr\right) = -\phi'_{\text{out}}(h). \quad (9)$$

Подставляя в (9) уравнения (3)–(6), получаем уравнение для неизвестного радиуса полости h

$$h^2 + hr_{\text{Dout}} - \frac{Ze^2}{kT} r_{\text{Dout}} \times \left(Z - \int_{R_Z}^h n_Z(Z + 1) \exp\left(-\left(\frac{e\phi(r)}{kT} + \frac{1}{Z}\right)\right) 4\pi r^2 dr\right) = 0. \quad (10)$$

Решая итерационно систему уравнений (3), (7), (9) и (10) (при условии, что на бесконечности

потенциал $\varphi_{\text{out}}(r)|_{x \rightarrow +\infty} \rightarrow 0$), находим распределение среднего электростатического потенциала $\varphi(r)$ внутри полости и размер самой полости. Более подробно это приближение рассматривалось в работе [12].

ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ПОЛОСТИ

Введем безразмерную энергию взаимодействия для всех будущих нижних индексов $u = U/(kT)$, где U – размерная энергия взаимодействия. В приближении корреляционной полости энергию взаимодействия можно представить в виде девяти слагаемых:

$$u = u_{i^{\text{in}}i^{\text{in}}} + u_{Z^{\text{in}}} + u_{ZZ^{\text{out}}} + u_{i^{\text{in}}Z^{\text{out}}} + u_{Z^{\text{out}}} + u_{i^{\text{in}}i^{\text{out}}} + u_{Z^{\text{out}}Z^{\text{out}}} + u_{i^{\text{out}}i^{\text{out}}} + u_{Z^{\text{out}}i^{\text{out}}}, \quad (11)$$

где $u_{i^{\text{in}}i^{\text{in}}}$ – энергия взаимодействия внутренних микроионов (тех, которые находятся внутри полости) друг с другом, $u_{Z^{\text{in}}}$ – центрального макроиона и внутренних микроионов, $u_{ZZ^{\text{out}}}$ – центрального макроиона и внешних макроионов (которые находятся вне полости), $u_{i^{\text{in}}Z^{\text{out}}}$ – внутренних микроионов и внешних макроионов, $u_{Z^{\text{out}}}$ – центрального макроиона и внешних микроионов, $u_{i^{\text{in}}i^{\text{out}}}$ – внутренних и внешних микроионов, $u_{Z^{\text{out}}Z^{\text{out}}}$ – внешних макроионов друг с другом, $u_{i^{\text{out}}i^{\text{out}}}$ – внешних микроионов друг с другом, $u_{Z^{\text{out}}i^{\text{out}}}$ – внешних макроионов и внешних микроионов. В общем виде энергия взаимодействия записывается как

$$u_{jk} = \begin{cases} \frac{1}{kT} \int_{r_m}^{r_n} \varphi_j(r) q_k n_k(r) 4\pi r^2 dr, & j \neq k, \\ \frac{1}{2kT} \int_{r_m}^{r_n} \varphi_j(r) q_k n_k(r) 4\pi r^2 dr, & j = k, \end{cases} \quad (12)$$

где j и k – сорт частиц (внешние микроионы, внешние макроионы, внутренние микроионы или центральный макроион полости); $\varphi_j(r)$ – потенциал, создаваемый зарядами сортов j в сфере радиуса r на поверхности этой сферы; $q_k n_k(r)$ – плотность заряда k -го сорта на расстоянии r от центра полости. Если рассматривается заряд макроиона, то $q_k = -Ze$, если же заряд микроионов, то $q_k = e$ ($e > 0$). Более подробно выпишем два слагаемых:

$$u_{Z^{\text{in}}} = -\frac{Ze}{kT} \varphi_{i^{\text{in}}}(r)|_{r \rightarrow R_Z},$$

где $\varphi_{i^{\text{in}}}(r)$ – потенциал, создаваемый внутренними микроионами, находящимися в сфере радиуса r , на поверхности этой сферы, и

$$u_{Z^{\text{out}}i^{\text{out}}} = \frac{1}{kT} \times \int_h^{+\infty} (\varphi_{Z^{\text{out}}}(r) e n_i(r) + \varphi_{i^{\text{out}}}(r) (-Ze) n_Z(r)) 2\pi r^2 dr, \quad (13)$$

где $\varphi_{Z^{\text{out}}}(r)$ – потенциал, создаваемый внешними макроионами, находящимися в сфере радиуса r , на поверхности этой сферы; $\varphi_{i^{\text{out}}}(r)$ – потенциал, создаваемый внешними микроионами, находящимися в сфере радиуса r , на поверхности этой сферы. Слагаемое (13) можно представить как (12), однако запись (13) облегчает аналитические выкладки.

Найдем потенциал $\varphi_{i^{\text{in}}}(r)$ при $R_Z \leq r \leq h$:

$$\varphi_{i^{\text{in}}}(r)|_{r \leq h} - \varphi_{i^{\text{in}}}(0) = \int_{r < h}^0 E_{i^{\text{in}}}(r_1) dr_1, \quad (14)$$

где напряженность, создаваемая внутренними микроионами:

$$E_{i^{\text{in}}}(r_1) = \begin{cases} eq_{i^{\text{in}}}(r_1)/r_1^2, & r_1 \leq h, \\ eq_{i^{\text{in}}}/r_1^2, & r_1 \geq h, \end{cases} \quad (15)$$

$eq_{i^{\text{in}}}(r_1)$ – заряд внутренних микроионов в сфере радиуса $r_1 < h$, $eq_{i^{\text{in}}}$ – полный заряд внутренних микроионов (с учетом (3)):

$$eq_{i^{\text{in}}}(r_1) = e \int_{R_Z}^{r_1} n_i(r_2) 4\pi r_2^2 dr_2, \\ eq_{i^{\text{in}}} = e \int_{R_Z}^h n_Z(Z+1) \exp\left(-\left(\frac{e\varphi(r)}{kT} - \frac{e\varphi(h)}{kT}\right)\right) 4\pi r^2 dr.$$

Найдем $\varphi_{i^{\text{in}}}(0) = \varphi_{i^{\text{in}}}(R_Z)$. Для этого запишем уравнение, аналогичное (14), но для потенциала $\varphi_{i^{\text{in}}}(r)$, создаваемого внутренними микроионами вне полости (при $r \geq h$):

$$\varphi_{i^{\text{in}}}(r)|_{r \geq h} - \varphi_{i^{\text{in}}}(0) = \int_{r \geq h}^h E_{i^{\text{in}}}(r_1) dr_1 + \int_h^{R_Z} E_{i^{\text{in}}}(r_1) dr_1. \quad (16)$$

Будем считать, что потенциалы всех компонент, каждый по отдельности, на бесконечности равны нулю. Тогда из (15) и (16) получим

$$\varphi_{i^{\text{in}}}(0) = \frac{eq_{i^{\text{in}}}}{h} + \int_{R_Z}^h \frac{eq_{i^{\text{in}}}(r_1)}{r_1^2} dr_1.$$

Это приводит к выражению для потенциала, создаваемого внутренними микроионами вне полости:

$$\varphi_{i^{\text{in}}}(r)|_{r \geq h} = \frac{eq_{i^{\text{in}}}}{r}.$$

Для потенциала, создаваемого внутренними микроионами внутри полости, получаем

$$\varphi_{i,\text{in}}(r)|_{r \leq h} = \frac{eq_{i,\text{in}}}{r} + \int_{R_Z}^h \frac{eq_{i,\text{in}}(r_1)}{r_1^2} dr_1 - \int_{R_Z}^{r \leq h} \frac{eq_{i,\text{in}}(r_1)}{r_1^2} dr_1.$$

Найдем потенциал $\varphi_{Z,\text{out}}(r)$, создаваемый внешними макроионами, находящимися в сфере радиуса r , на поверхности этой сферы:

$$\varphi_{Z,\text{out}}(r)|_{r \geq h} - \varphi_{Z,\text{out}}(0) = - \int_0^{r \leq h} \frac{(-Ze)q_{Z,\text{out}}(r_1)}{r_1^2} dr_1,$$

где $(-Ze)q_{Z,\text{out}}(r_1)$ – заряд внешних (находящихся вне полости) макроионов в сфере радиуса r_1 :

$$(-Ze)q_{Z,\text{out}}(r_1) = (-Ze) \int_h^{r_1 > h} n_Z(r_2) 4\pi r_2^2 dr_2.$$

Так как внешние макроионы отсутствуют внутри полости, то $\varphi_{Z,\text{out}}(0) = \varphi_{Z,\text{out}}(r)|_{\forall r \leq h}$. Обнуляя потенциал на бесконечности, находим

$$\varphi_{Z,\text{out}}(0) = - \int_h^{+\infty} \frac{(-Ze)q_{Z,\text{out}}(r_1)}{r_1^2} dr_1.$$

Таким образом:

$$\varphi_{Z,\text{out}}(r)|_{r \geq h} = -Ze \int_r^{+\infty} \frac{q_{Z,\text{out}}(r_1)}{r_1^2} dr_1.$$

По аналогии получаем потенциал, создаваемый внешними микроионами за пределами полости:

$$\varphi_{i,\text{out}}(r)|_{r \geq h} = e \int_r^{+\infty} \frac{q_{i,\text{out}}(r_1)}{r_1^2} dr_1.$$

Запишем формулы для слагаемых энергии взаимодействия (11). Первое и второе слагаемые с учетом (2)

$$u_{i,\text{in}} = \frac{e^2}{2kT} \int_{R_Z}^h \left[\frac{q_{i,\text{in}}}{h} + \int_{r < h} \frac{q_{i,\text{in}}(r_1)}{r_1^2} dr_1 \right] \times \quad (17)$$

$$\times n_Z(Z+1) \exp\left(-\left(\frac{e\varphi(r)}{kT} + \frac{1}{Z}\right)\right) 4\pi r^2 dr,$$

$$u_{Z,\text{in}} = -\frac{Ze^2}{kT} \left(\frac{q_{i,\text{in}}}{h} + \int_{R_Z}^h \frac{q_{i,\text{in}}(r)}{r^2} dr \right). \quad (18)$$

Сумма третьего, четвертого, пятого и шестого слагаемых, описывающих взаимодействие внутренних и внешних частиц, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} & u_{i,\text{in},Z,\text{out}} + u_{i,\text{in},i,\text{out}} + u_{ZZ,\text{out}} + u_{Zi,\text{out}} = \\ & = \frac{e^2}{kT} h r_{\text{Dout}} n_Z 4\pi (q_{i,\text{in}}(Z+1) + Z(1-Z)). \end{aligned} \quad (19)$$

Сумма седьмого, восьмого и девятого слагаемых, описывающих взаимодействие частиц внешних подсистем, имеет вид

$$\begin{aligned} & u_{Z,\text{out},Z,\text{out}} + u_{Z,\text{out},i,\text{out}} + u_{i,\text{out},i,\text{out}} = \frac{e^2}{kT} (Z+1)^2 h^3 n_Z^2 \times \\ & \times r_{\text{Dout}}^2 8\pi^2 \left(1 + \frac{r_{\text{Dout}}}{h}\right) - \frac{e^2}{kT} (Z+1)^2 h^2 n_Z^2 r_{\text{Dout}}^3 4\pi^2 - \\ & - \frac{e^2}{kT} (Z+1)^2 h^2 n_Z^2 r_{\text{Dout}} 8\pi^2 \exp\left(\frac{2h}{r_{\text{Dout}}}\right) \times \quad (20) \\ & \times \left(1 - \left(\frac{r_{\text{Dout}}}{h}\right)^2\right) \times \\ & \times \int_h^{+\infty} r \exp\left(-\frac{r}{r_{\text{Dout}}}\right) \left[\int_{r > h}^{\infty} \frac{1}{r_1} \exp\left(-\frac{r_1}{r_{\text{Dout}}}\right) dr_1 \right] dr. \end{aligned}$$

На рис. 1–3 приведено сравнение результатов расчетов энергии взаимодействия для нескольких вариантов наборов параметров: концентрации макроионов n_Z и температуры системы kT . Для удобства линии, соответствующие одинаковым приближениям, имеют на всех трех рисунках одинаковые номера. Кривые с номером 2 (со звездами) рассчитаны авторами в приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости по формулам (11), (17)–(20) и соответствуют энергии взаимодействия всех макроионов и всех микроионов друг с другом. На рис. 1 также приведена кривая 2а (с квадратами). Она соответствует части энергии взаимодействия в приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости в работе [12]. Рассмотрим, чем эти расчеты в [12] отличаются от выполненных в данной работе. В [12] энергия взаимодействия была рассчитана как

$$\begin{aligned} u_{\text{prev}} = & \frac{1}{2} \int_{R_Z}^h \left(\frac{e\varphi(r)}{kT} + \frac{Ze}{rkT} \right) n_i(r) 4\pi r^2 dr - \\ & - Z \left(\frac{e\varphi(r)}{kT} + \frac{Ze}{rkT} \right)_{r \rightarrow R_Z}. \end{aligned} \quad (21)$$

Так как $\varphi(r)$ является средним потенциалом, то

$$\varphi(r) = \varphi_{i,\text{in}}(r)|_{r \leq h} - \frac{Ze}{r} + \varphi_{Z,\text{out}}(0) + \varphi_{i,\text{out}}(0),$$

т.е.

$$\begin{aligned} u_{\text{prev}} = & u_{i,\text{in},i,\text{in}} + u_{Zi,\text{in}} + u_{ZZ,\text{out}} + u_{Zi,\text{out}} + \\ & + 0.5u_{i,\text{in},Z,\text{out}} + 0.5u_{i,\text{in},i,\text{out}}. \end{aligned}$$

Два первых слагаемых описывают взаимодействие внутренних (т.е. находящихся внутри полости) частиц друг с другом, а четыре последних представляют собой часть энергии взаимодействия внутренних и внешних (находящихся вне полости) частиц. Корреляции частиц внутри полости преобладают над корреляциями внешних частиц друг с другом и над корреляциями внешних и внутренних частиц между собой, поэтому при достаточно больших зарядах макроиона Z основной вклад в энергию взаимодействия вносит ее “внутренняя” часть (два первых слагаемых). Поэтому кривая 2а на рис. 1, соответствующая более ранним результатам [12] и рассчитанная по

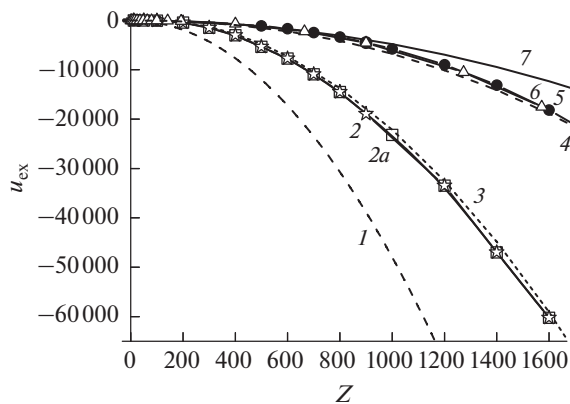


Рис. 1. Энергия взаимодействия в различных приближениях при $n_Z = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $kT = 0.03 \text{ эВ}$, $R_Z = 1 \text{ мкм}$: 1 – все микроионы находятся на поверхности макроиона, 2 (со звездами) – приближение Пуассона–Больцмана в корреляционной полости (расчет данной работы), 2a (с квадратами) – часть энергии взаимодействия [12] (см. (21)) в приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости, 3 – энергия взаимодействия в средней сферической ячейке ВЗ, 4 (штриховая) – линейаризованное дебаевское приближение в ячейке ВЗ, 5 (с кружками) – расчет по формулам [11] (см. (22)) в приближении Дебая–Хюккеля в корреляционной полости, 6 (с треугольниками) – расчет по формулам [21], 7 – равномерное распределение микроионов в ячейке ВЗ.

формуле (21), практически совпадает с результатами данной работы (кривая 2).

Сравним результаты данной работы (кривая 2) с более ранними. Например, в [11] энергия взаимодействия (кривая 5 с кружками) для двухкомпонентной системы была рассчитана как

$$u_{\text{Клр}} = \frac{Ze}{2kT} \left(\Phi_{\text{ДНН}}(r) - \frac{Ze}{r} \right)_{r \rightarrow 0}, \quad (22)$$

где $\Phi_{\text{ДНН}}(r)$ – средний электростатический потенциал внутри полости в дебаевском приближении (концентрация микроионов линейаризована внутри полости). Из рис. 1–3 видно существенное различие энергий взаимодействия, полученных по формуле (22) и по уравнениям (11) и (17)–(20), предложенным в данной работе в приближении Пуассона–Больцмана для корреляционной полости. Полагаем, что такой способ расчета полной энергии взаимодействия более корректен. Также приведена энергия взаимодействия (кривая 6 с треугольниками), рассчитанная с помощью результатов работы [21].

На рис. 1–3 для сравнения представлены результаты расчетов в других приближениях в средней сферической электронейтральной ячейке ВЗ радиусом $R = (3/(4\pi n_Z))^{1/3}$ с центральным макроионом радиусом R_Z и противоположно заряженными точечными микроионами в остальной части ячейки. Эти расчеты соответствуют искусственному равномерному распределению микроионов (кривая 7 на рис. 1), линейаризованному дебаев-

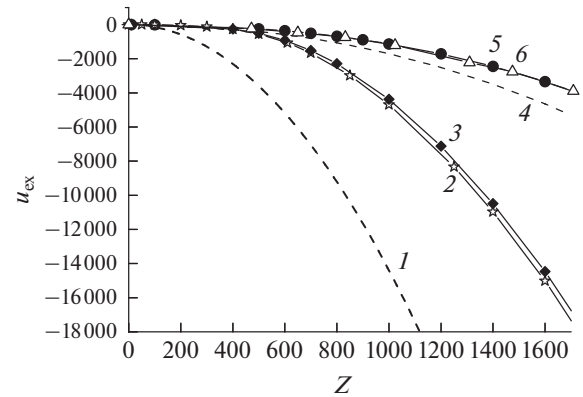


Рис. 2. Энергия взаимодействия в различных приближениях при $n_Z = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $kT = 0.1 \text{ эВ}$, $R_Z = 1 \text{ мкм}$: 1 – все микроионы находятся на поверхности макроиона, 2 – приближение Пуассона–Больцмана в корреляционной полости (данная работа), 3 – энергия взаимодействия в средней сферической ячейке ВЗ, 4 – линейаризованное дебаевское приближение в ячейке ВЗ, 5 (с кружками) – расчет по формулам [11] (см. (22)) в приближении Дебая–Хюккеля в корреляционной полости, 6 (с треугольниками) – расчет по формулам [21].

скому распределению (штриховые кривые 4 на рис. 1–3) и больцмановскому распределению (кривые 5, приближение Пуассона–Больцмана в ячейке). Для расчета энергии взаимодействия в указанных трех приближениях учитывалась энергия взаимодействия микроионов в ячейке друг с другом и микроионов с центральным макроионом. Таким образом, энергия взаимодействия в этих приближениях рассчитывалась по формулам, аналогичным (21), с той разницей, что в этих случаях радиус полости h заменялся на радиус ячейки R и подставлялись соответствующие распределения микроионов $n_i(r)$ и средний потенциал $\phi(r)$. В общем виде потенциал в линейаризованном (дебаевском) приближении выглядит следующим образом:

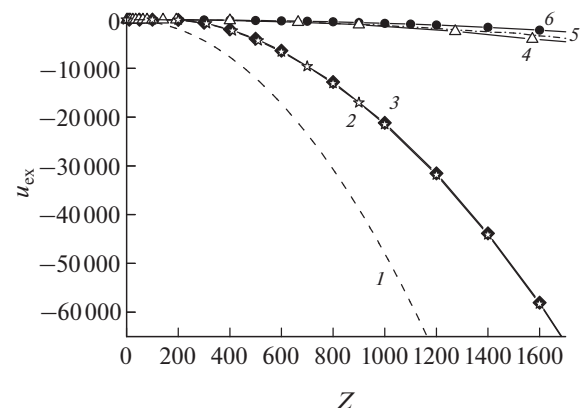


Рис. 3. Энергия взаимодействия в различных приближениях при $n_Z = 10^6 \text{ см}^{-3}$, $kT = 0.03 \text{ эВ}$, $R_Z = 1 \text{ мкм}$: обозначения как на рис. 2.

$$\varphi_{\text{lin}}(r) = \begin{cases} \frac{C_1 \exp(\kappa_{\text{lin}} r) + C_2 \exp(-\kappa_{\text{lin}} r)}{r} + \varphi_1, & R_Z \leq r \leq R, \\ 0, & r \geq R, \end{cases}$$

где C_1 , κ_{lin} , C_2 и φ_1 — константы. Уравнение Пуассона—Больцмана в дебаевском приближении линеаризуется как

$$\Delta \varphi_{\text{lin}}(r) = -4\pi e n_{\text{lin}_0} \left(1 - \frac{e \varphi_{\text{lin}}(r)}{kT} \right),$$

где n_{lin_0} — концентрация микроионов на границе ячейки ВЗ в дебаевском приближении. Подставляя в него частное решение φ_1 , получаем значение $\varphi_1 = kT_i/e$. Константа κ_{lin} численно вычисляется из условия

$$\varphi'_{\text{lin}}(R_Z) = -\frac{Ze}{R_Z^2},$$

а константы C_1 и C_2 определяются из $\varphi'_{\text{lin}}(R) = 0$ и $\varphi_{\text{lin}}(R) = 0$. Общий вид потенциала при равномерном распределении микроионов в ячейке ВЗ имеет следующий вид:

$$\varphi_{\text{UP}}(r) = \begin{cases} C_3 r^2 + \frac{C_4}{r} + \varphi_2, & R_Z \leq r \leq R, \\ 0, & r \geq R, \end{cases} \quad (23)$$

где C_3 , C_4 и φ_2 — константы, две из которых (C_4 и φ_2) можно найти, приравняв средний потенциал и напряженность на границе ячейки нулю. Оставшаяся константа C_3 вычисляется при подстановке среднего потенциала (23) в уравнение Пуассона—Больцмана:

$$6C_3 = -\frac{Ze}{(R^3 - R_Z^3)/3}.$$

Более подробно расчет энергий взаимодействия в случае ячеечного приближения представлен в работе [12].

Для сравнения на рис. 1 приведена кривая 1, соответствующая случаю, когда все микроионы (и внутри, и снаружи полости) находятся на поверхности макроиона. Как и ожидалось, эта кривая соответствует большим значениям энергии по абсолютной величине, чем в остальных расчетах.

На рис. 4 приведена зависимость заряда макроиона от размеров полости для тех же параметров системы, что и на рис. 1.

В связи с использованием в настоящей работе приближения Пуассона—Больцмана при расчете равновесного профиля заряда возникает проблема доказательства существования и единственности такого решения. Близкая проблема анализировалась в работе [15] в рамках другой постановки задачи, при решении которой соответствующий профиль заряда находился аналитически. В данной работе приближение Пуассона—Больцмана используется в рамках более сложной процедуры, включающей использование дополнительной тео-

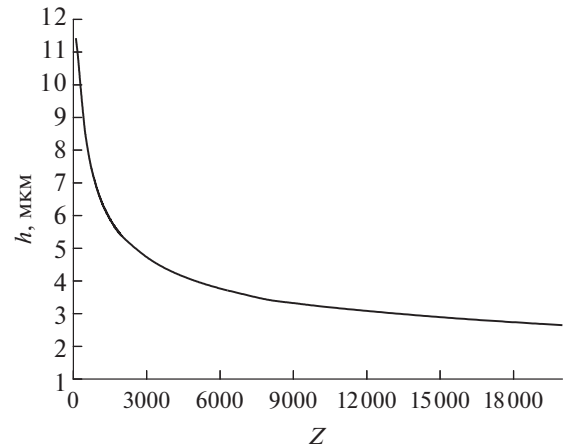


Рис. 4. Зависимость размера полости от заряда макроиона в корреляционной полости в приближении Пуассона—Больцмана при $n_Z = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $kT = 0.03 \text{ эВ}$, $R_Z = 1 \text{ мкм}$.

ретической конструкции — так называемой корреляционной полости как неэлектронейтральной ячейки переменного радиуса, величина которого находится в дополнительной итеративной процедуре. Использование приближения Пуассона—Больцмана в этой процедуре делает проблему существования и единственности искомого решения неочевидной. При более простой постановке задачи с использованием приближения Пуассона—Больцмана для нахождения равновесного профиля заряда в электронейтральной сферической ячейке ВЗ с фиксированным радиусом (см., например, [12, 22]) проблема существования и единственности искомого профиля не вызывает опасений. Действительно, как известно (см., например, [23, 24]), в этой постановке равновесный профиль заряда может быть найден в рамках вариационного подхода статистической механики (метода функционала плотности) как минимум функционала свободной энергии, когда в качестве корреляционного функционала выступает выражение, где для локального уравнения состояния флюида микроионов используется простейшее приближение идеального газа. При этом искомым приближением микроионов, обеспечивающий минимум функционала свободной энергии, локализован между двумя пределами, где указанный функционал свободной энергии заведомо завышен: а) профилем микроионов, равномерно заполняющих всю ячейку ВЗ за исключением самого макроиона, и, напротив, б) профилем, где микроионы сконцентрированы в виде тонкой (конденсированной) пленки на поверхности макроиона. Что же касается итеративной схемы настоящей работы, использующей приближение Пуассона—Больцмана только внутри корреляционной полости переменного радиуса, в то время как вне корреляционной полости применяется стандартное дебаевское приближение, то вопрос о существовании и единственности решения такой

комбинированной схемы является открытым. Вместе с тем, чтобы получить по возможности содержательное сравнение с результатами аналитического подхода работы [15], где была обнаружена область параметров, в которой задача Пуассона–Больцмана формально не имела решения с конечной величиной заряда макроиона, была построена зависимость размера полости от заряда макроиона. Дело в том, что вывод об области параметров, где формально отсутствует решение, был основан на полученной в работе [15] зависимости заряда макроиона от размеров ячейки (см. рис. 1 в [15]), где при некотором размере ячейки заряд макроиона должен был стремиться к бесконечности. Полученная в настоящей работе зависимость, приведенная на рис. 4, качественно похожа на указанную выше. Однако заряд макроиона, определенный расчетами настоящей работы, должен стать слишком большим, чтобы наблюдалась указанная асимптотическая зависимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энергия взаимодействия, полученная в данной работе с учетом нелинейного экранирования в приближении Пуассона–Больцмана в корреляционной полости, имеет большее по абсолютной величине значение, чем более ранние результаты [11, 21]. Основной вклад в рассчитанную энергию взаимодействия вносят слагаемые, отвечающие за взаимодействие частиц, находящихся внутри полости, т.е. энергия взаимодействия центрального макроиона полости с микроионами полости и энергия взаимодействия микроионов полости друг с другом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dijkstra M., van Roij R.* Vapour-liquid Coexistence for Purely Repulsive Point-Yukawa Fluids // *J. Phys. Condens. Matter.* 1998. V. 10. № 6. P. 1219.
2. *Diehl A., Barbosa M., Levin Y.* Charge Renormalization and Phase Separation in Colloidal Suspensions // *EPL.* 2001. V. 53. № 1. P. 86.
3. *Фортов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. Учеб. пособ. М.: Физматлит, 2004. 528 с.
4. *Луцаев А.М., Молотков В.И., Жуховицкий Д.И., Намкин В.Н., Усачев А.Д., Зобнин А.В., Петров О.Ф., Фортов В.Е.* Исследования пылевой газоразрядной плазмы на космической установке “Плазменный кристалл-3 Плюс” (обзор) // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 4. С. 485.
5. *Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Ионизационное равновесие в сильно неидеальной плазме с конденсированной дисперсной фазой // *ТВТ.* 1984. Т. 22. № 5. С. 833.
6. *Асиновский Э.И., Олейникова Е.Н., Хомкин А.Л.* Ван-дер-ваальсова модель термической пылевой плазмы // *ТВТ.* 2001. Т. 39. № 6. С. 853.
7. *Клумов Б., Морфилл Г., Попель С.* Формирование структур в запыленной ионосфере // *ЖЭТФ.* 2005. Т. 127. № 1. С. 171.
8. *Kenzhebekova A.I., Bastykova N.K., Kodanova S.K., Ramazanov T.S., Maiorov S.A., Moldabekov Z.A.* Destruction of a Dust Particle in the White Dwarf Atmosphere // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2020. V. 59. SHNA04.
9. *Vaulina O.S., Koss X.G., Khrustalyov Yu.V., Petrov O.F., Fortov V.E.* Thermodynamic and Transport Properties of Nonideal Systems with Isotropic Pair Potentials // *Phys. Rev. E.* 2010. V. 82. P. 056411.
10. *Решетняк В.В., Старостин А.Н., Филиппов А.В.* Теоретическое исследование равновесных свойств жидкости Юкавы в широком диапазоне параметров // *ЖЭТФ.* 2018. Т. 154. № 6(12). С. 1258.
11. *Khrapak S., Khrapak A., Ivlev A., Morfill G.* Simple Estimation of Thermodynamic Properties of Yukawa Systems // *Phys. Rev. E.* 2014. V. 89. № 2. P. 023102.
12. *Martynova I.A., Iosilevskiy I.L.* Non-linear Screening and Phase States of a Complex Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2018. V. 58. № 2–3. P. 203.
13. *Hynninen A.-P., Panagiotopoulos A.Z.* Disappearance of the Gas–Liquid Phase Transition for Highly Charged Colloids // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. № 19. P. 198301.
14. *Мартьянова И.А., Иосилевский И.Л.* О сдвиге границ термодинамической неустойчивости асимметричной комплексной плазмы с учетом эффекта нелинейного экранирования // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 6. С. 817.
15. *D'yachkov L.G.* Screening of Macroions in Colloidal Plasmas: Accurate Analytical Solution of the Poisson–Boltzmann Equation // *Phys. Lett. A.* 2005. V. 340. P. 440.
16. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л.* Проблема построения интерполяционного уравнения состояния плазмы // *Численные методы в механике сплошной среды.* 1973. Т. 4. № 5. С. 166.
17. *Nordholm S.* Simple Analysis of the Thermodynamic Properties of the One-component Plasma // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 105. № 3. P. 302.
18. *Zhukhovitskiy D.I., Petrov O.F., Hyde T.W., Herdrich G., Laufer R., Drogmann M., Matthews L.S.* Electrical Conductivity of the Thermal Dusty Plasma Under the Conditions of a Hybrid Plasma Environment Simulation Facility // *New J. Phys.* 2015. V. 17. P. 053041.
19. *Aleksander S., Chaikin P.M., Grant P., Morales G.J., Pincus P., Hone D.* Charge Renormalization, Osmotic Pressure, and Bulk Modulus of Colloidal Crystals: Theory // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 5776.
20. *Bystrenko O., Zagorodny A.* Critical Effects in Screening of High-Z Impurities in Plasmas // *Phys. Lett. A.* 1999. V. 255. P. 325.
21. *Farouki R.T., Hamaguchi S.* Thermodynamics of Strongly-coupled Yukawa Systems Near the One-component-plasma Limit. II. Molecular Dynamics Simulations // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 11. P. 9885.
22. *Martynova I., Iosilevskiy I., Shagayda A.* Macroions Nonlinear Screening in Complex Plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012147.
23. *Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шнатаковская Г.В.* Статистическая модель вещества // *УФН.* 1975. Т. 117. С. 3.
24. *Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю., Ногинова Л.Ю., Зорина И.Г.* Аномалии профиля пространственного заряда и фазовые переходы в модифицированных моделях однокомпонентной плазмы // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 6. С. 836.

УДК 537.52;533.951;533.951. 7/.8

РАЗРУШЕНИЕ КОГЕРЕНТНЫХ СТРУКТУР В СТРАТИФИЦИРОВАННОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ, ВОЗБУЖДАЕМОЙ ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ, В СИНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

© 2023 г. П. Ф. Курбатов*

Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: ion@laser.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Показано, что появление турбулентности в газовом разряде, возбуждаемом постоянным током, и появление критической длины в первоначально стратифицированной плазме разряда связаны с разрушением пространственной когерентности локальных плазменных состояний. Поведение данной плазменной системы можно понять, используя диффузионно-реакционный механизм размножения электронов, описывающий ионизационно-рекомбинационное равновесие, и современные представления об амбиполярной диффузии.

DOI: 10.31857/S0040364423020114

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические модели как аналитические, так и численные, играют всевозрастающую важную роль в предсказании комплексного поведения вещества, в том числе плазмы, и в обеспечении научного понимания происходящих в ней физических процессов. Модель состояний газоразрядной плазмы, используемая Дж. Кнорром [1], и введенный им обобщенный потенциал очень хорошо описывают скачки и гистерезисные явления в газовом разряде. Он допустил, что физическая система (как плазма газового разряда) описывается потенциальной функцией от некоторого параметра порядка. Причем в стационарном состоянии данная система может иметь два различных минимума этой функции.

Естественно, появляются следующие вопросы: как возникает самоорганизация в такой плазменной системе? Как обосновать возникновение такого потенциала в физике? В работах [2–8] этот потенциал называется ионизационным, по своим свойствам (при более внимательном рассмотрении) он близок к термодинамическим потенциалам в термодинамике и статистической физике. Какие физические процессы связаны с ним в газовом разряде? Можно ли с помощью этих понятий описать другие свойства плазмы? Можно ли систематизировать имеющиеся экспериментальные данные по газовым разрядам как единое целое с общих позиций? Ответы на эти вопросы отсутствовали.

Отметим, что имеющиеся в настоящее время теоретические описания состояний газоразрядной

плазмы положительного столба, кроме упомянутого синергетического описания [2–8], не содержат ответы на поставленные выше вопросы. И в классических монографиях и статьях о них нет упоминания [9–19]. В известных цитируемых выше монографиях и обзорах приводятся и анализируются многочисленные экспериментальные данные, приводятся формулы и делаются попытки понять и объединить их. Однако в большинстве случаев газовый разряд рассматривается как совокупность, по сути, разрозненных экспериментальных фактов, а не как единый, целостный плазменный организм.

В работе [20] сообщается, что плазменный шум на частотах, характерных для страт, начиная с определенной длины положительного столба l_c , появляется при полном отсутствии магнитного поля. При этом первая часть длины столба $l < l_c$ находилась в стратифицированном состоянии, тогда как вторая часть длины столба $l > l_c$ генерировала шум на частотах, характерных для страт.

Цель настоящей работы — объяснить физические причины, приводящие к возникновению турбулентности в стратифицированном разряде, возбуждаемом постоянным током [20]. Данная работа является продолжением поиска ответа на нерешенные проблемы [20–22] в рамках модели, обсуждаемой в [4], для понимания общей концепции состояний плазмы и явлений, протекающих в газовых разрядах постоянного тока. Эти задачи представляют интерес для многих исследователей. Стратифицированные разряды являются достаточно активным полем исследований [23, 24] и в настоящее время.

БАЗИСНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ СОВРЕМЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Как известно [2, 4, 8], страта представляет собой связанную бистабильную динамическую структуру, состоящую из предшествующей фазы разряда (тлеющий разряд) и новой, возникающей (или последующей) фазы разряда (дуговой разряд). Таким образом, положительный столб плазмы является чередующейся последовательностью коротких светящихся областей с высокой степенью ионизации газа (дуговой разряд или дуговая мода) и длинных темных областей с низкой степенью ионизации (тлеющий разряд или тлеющая мода) в системе координат, движущейся с гребнем страты. Светимость дуговой моды больше, чем светимость тлеющей. Это обстоятельство дает наблюдаемый в эксперименте стратифицированный плазменный поток.

Плазменная когерентность или пространственная связанность соответствуют пространственной синхронизации локально-пространственных промежуточных состояний, которая в свою очередь обусловлена амбиполярной диффузией и генерацией электронов. Последние факторы определяют условия возникновения и свойства страт. В когерентном состоянии, характерном для обычных страт, газоразрядная плазма ведет себя как единый плазменный организм: все локально-пространственные состояния фазированы. Каждое такое состояние находится в “жесткой” связи с другими, осуществляемой через ионное “ядро” посредством амбиполярной диффузии. Иными словами, любое локальное состояние плазмы однозначно зависит от ближайшего локального состояния (условно) “слева и справа” и от общих граничных условий. Если длина газоразрядной трубки становится больше или сравнима с неким корреляционным радиусом, зависящим от коэффициента размножения, то эти когерентные свойства нарушаются. Естественно, если длина больше этого корреляционного радиуса, то газоразрядная плазма начинает шуметь (как показано на рис. 1).

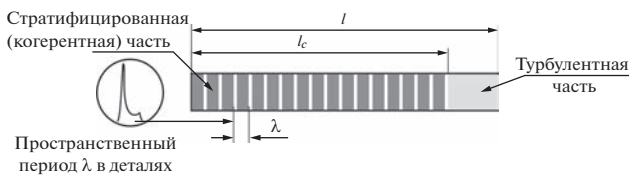


Рис. 1. Появление когерентных и турбулентных потоков и критических длин в стратифицированной плазме, возбуждаемой постоянным током: l — длина положительного столба (газоразрядного промежутка без катодной и анодной областей), l_c — длина его стратифицированной (когерентной) части, остальная его часть ($l > l_c$) находится в турбулентном состоянии, λ — период когерентной структуры (страты).

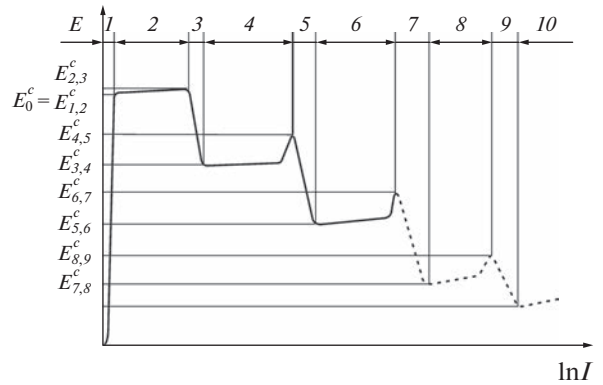


Рис. 2. Типичная вольт-амперная характеристика [5].

Поскольку плазма представляет собой физическую систему с бесконечным числом степеней свободы, то при определенных условиях локально пространственные состояния теряют связь с другими подобными состояниями, находящимися далеко друг от друга. Видимость плазменного потока или резкость страты зануляется, и этот поток воспринимается внешним наблюдателем почти однородным. Реальная вольт-амперная характеристика (ВАХ) на рис. 2 непосредственно связана с плазменными реакциями, происходящими в разряде, которые в свою очередь сами зависят от внутреннего самосогласованного электрического поля. Здесь интервал 1 и интервалы с четной нумерацией, например 2, 4 и 6, относятся к пространственно однородным модам газового разряда. Интервал 1 соответствует несамостоятельному или “хаотическому” разряду, а интервалы 2, 4 и 6 — самостоятельным (“коллективным”) разрядам, соответственно, темному таунсендовскому, тлеющему и дуговому). Интервал 5 между тлеющим и дуговым разрядами связан со стратифицированными разрядами. Сплошной кривой показан участок ВАХ (1–6), соответствующий реально наблюдаемым разрядам, штриховой — участок (7–10), соответствующий еще не наблюдавшемуся в эксперименте поведению ВАХ.

Физические причины появления турбулентности в стратифицированных разрядах могут быть объяснены в рамках синергетической модели с диффузионно-ионизационным механизмом размножения плазменных электронов [4]. В рассматриваемой модели для описания свойств газоразрядной плазмы используются уравнение непрерывности и уравнение баланса ионизации плазменных электронов, а также дополнительное уравнение, непосредственно связанное с уравнением Пуассона. Последнее служит для согласования самогенерируемого электрического поля с реакционно-диффузионным уравнением, отвечающим за размножение плазменных электронов в данной плазменной среде. В системе уравнений [4] ис-

пользуются все необходимые понятия, такие как диффузия, дрейф и ионизационное размножение электронов, которые являются наиболее существенными для физики газового разряда. Для понимания физических причин, приводящих к возникновению коллапса когерентных структур в таких многофазных реакционных газовых потоках, необходимо использовать только реакционно-диффузионное уравнение баланса ионизации, которое отвечает за размножение плазменных электронов. Именно это уравнение определяет пространственно-временную структуру плазменных потоков и их устойчивость.

Существует определенная, не всегда однозначная, связь между плотностью электронов и напряженностью электрического поля. Эта характеристика показывает зависимость самосогласованного поля от плотности тока j (или плотности плазменных электронов N_e). Вдали от электродов основное уравнение баланса, или реакционно-диффузионное уравнение для плотности электронов, может быть записано как [4]

$$\partial N_e(x, t) / \partial t = -\partial U(N_e, E) / \partial N_e + D(E) \partial^2 N_e / \partial x^2 + F. \quad (1)$$

Здесь

$$-\partial U(N_e, E) / \partial N_e = \mu + (\alpha - \alpha_0) N_e + \beta_1 N_e^2 + \beta_2 N_e^3 + \dots - \gamma N_e^3$$

является обобщенной силой, связанной с потенциалом $U(N_e, E)$, называемым в дальнейшем ионизационным потенциалом; F — некая флуктуирующая сила; $D(E)$ — амбиполярный коэффициент диффузии, который в дальнейшем для простоты будем полагать не зависящим от времени и электрического поля, т.е. постоянной величиной. Флуктуирующая дельта-коррелированная сила F с интенсивностью Q определяется как

$$\langle F(x, t) \rangle = 0, \quad \langle F(x, t) F(x', t') \rangle = Q \delta(x - x') \delta(t - t'), \quad (2)$$

где δ — дельта-функция Дирака; Q — коэффициент диффузии в обобщенном пространстве, характеризующий уровень шумов в данной плазменной системе при диффузионно-ионизационном механизме размножения электронов. Коэффициенты ионизационного потенциала $U(N_e, E)$ зависят от внутреннего самосогласованного поля E и определяются в основном ступенчатой ионизацией и другими ступенчатыми плазменными реакциями [4].

Уравнение (1) можно считать типичным представителем диффузионно-реакционных уравнений, которые используются для описания проблем физики горячей плазмы [19]. Подобные уравнения Ланжевена являются основой теорий сверхпроводимости (уравнение Ландау–Гинзбурга), лазера и т.д. [25, 26]. Уравнение (1) связа-

но с локальным ионизационно-рекомбинационным равновесием при наличии амбиполярной диффузии и плазменного шума.

Относительный вклад последующих членов в уравнении (1) растет с увеличением плотности N_e . Различные плазменные реакции дают вклад в коэффициенты $\alpha, \beta_1, \beta_2, \dots$. Физический смысл данных коэффициентов (скоростей плазменных реакций) можно найти в [4]. Эти величины находятся осреднением по плазменному ансамблю, как это, например, делается при расчете скоростей реакций в химии или плазмохимии [18, 25, 27]. В конце своей статьи Л. Пекарек [21] делает правильное программное заявление (не потерявшее своей актуальности по сей день): “Чтобы в заключение охарактеризовать состояние проблемы ионизационных волн, можно использовать сравнение: нынешнее положение подобно начальному этапу в понимании химических реакций, когда выяснены самые простые процессы, понят принцип химического соединения элементов, но детали и многообразие этих деталей еще не выявлены. Сравнение, впрочем, оказывается глубже, чем может показаться на первый взгляд: рождение и исчезновение частиц разного типа в плазме, их взаимное превращение — эти явления весьма близки к явлениям химической кинетики не только по виду уравнений, которыми они описываются, но и по самой природе. В отличие от обычных химических реакций, для которых характерны неколебательное развитие и аperiодическое затухание, ионизационные реакции в плазме могут развиваться колебательным образом, когда скорость рождения и исчезновения частиц определенного сорта то повышается, то понижается. Это поведение связано с влиянием электрического поля на скорость ионизационных реакций и придает ионизационным реакциям в плазме волновой характер”.

Если учесть, что к тому времени уже было известно о реакциях Белоусова–Жаботинского (см. ссылки в [18, 25]), в которых при однородных условиях возникали периодические пространственно-временные структуры, то данное высказывание можно считать действительно программным. Газоразрядная плазма является физической средой, в которой диффузия и реакционные плазменные процессы происходят одновременно в каждой точке пространства, занимаемого плазмой. Уравнение (1) только концептуально, но не более, его можно считать идентичным уравнениям, заявленным в работах [9–12, 18, 25, 28, 29].

Анализ уравнения (1) сильно упрощается для диффузионной моды, характеризующейся однородным в продольном направлении пространственным распределением ионизованных частиц. Подробный анализ для упомянутого случая [4] показывает, что диффузией и флуктуациями можно пренебречь в уравнении (1).

Диффузионная мода, соответствующая статическому ионизационному равновесию, определяется экстремальным значением ионизационного потенциала $U(N_e, E)$, т.е. оно может быть получено из условия

$$-\partial U(N_e, E)/\partial N_e = 0. \quad (3)$$

Это условие определяет группу решений уравнения (1) с однородным распределением ионизованных частиц в продольном направлении, и его можно использовать для получения равновесной плотности плазменных электронов в области с четной нумерацией (2, 4 и 6) на рис. 2. В данном случае амбиполярная диффузия способствует структурной стабильности пространственно однородной диффузионной моды. Отметим, что стационарные значения плотности электронов N_e для таунсендовского (темного), тлеющего и дугового разрядов можно получить из этого условия.

Рассмотрим более детально переход из самосогласованной моды тлеющего разряда в самосогласованную моду дугового разряда (интервал 5 на рис. 2), который имеет место в окрестностях критической точки $E_{4,5}^c$, связанной со стратификацией данной плазменной среды. Следует отметить также, что структурные переходы в критических точках $E_0^c = E_{1,2}^c, E_{2,3}^c, E_{3,4}^c$ являются идентичными. Стратификация плазменных состояний существует в переходной зоне $[E_{4,5}^c - E_{5,6}^c]$ между тлеющим и дуговым разрядами. Страты непосредственно связаны с проявлением неустойчивости однородного пространственного распределения газоразрядной плазмы и соответствуют не статическому ионизационному равновесию (3), а совсем другому типу равновесия — динамическому ионизационному равновесию.

Чтобы проанализировать переход от статического к динамическому типу равновесия в зоне 5 на рис. 2, необходимо учитывать влияние амбиполярной диффузии на данный процесс. К сожалению, в отличие от первого рассмотренного случая (3) характер поведения данной физической системы нельзя получить только из анализа статического потенциала $U(N_e, E)$ (условие (3)).

Взяв линейное приближение уравнения (1) с учетом диффузии и флуктуаций в окрестностях точек $E_{4,5}^c$ и $E_{5,6}^c$, при условии $\alpha_{\text{eff}} \rightarrow -0$ можно получить

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = \alpha_{\text{eff}} N_e + D \frac{\partial^2 N_e}{\partial x^2} + F,$$

где α_{eff} — эффективная скорость ионизации [4, 6, 8]. При этом величина $\alpha_{\text{eff}} = \partial^2 U(N_e, E)/\partial N_e^2$ связана с локальной кривизной ионизационного потенциала $U(N_e, E)$ и изменяет свой знак в окрест-

ностях упомянутых точек. Структурный тип решений уравнения (1) и поведение локальных состояний плазмы кардинальным образом меняются при прохождении критических точек. Корреляционная функция $\langle N(x', t'), N(x, t) \rangle$ в окрестностях данных точек получается при использовании фурье-преобразования $N_e(x, t)$ и $F(x, t)$ и условия (2). Для различных пространственных точек $x \neq x'$ и $t' = t$ получаем

$$\langle N_e(x, t) N_e(x', t) \rangle = \{Q/[(|\alpha_{\text{eff}}|)/D]^{\frac{1}{2}}\} \exp\{-|x - x'|[(|\alpha_{\text{eff}}|)/D]^{\frac{1}{2}}\} \quad (4)$$

или

$$\frac{\langle N_e(x) N_e(x') \rangle}{\langle N_e(0) N_e(0) \rangle} = \exp\{-|x - x'|[(|\alpha_{\text{eff}}|)/D]^{\frac{1}{2}}\}. \quad (5)$$

Коэффициент при $|x - x'|$ в экспоненте имеет размерность обратной длины. Величину

$$l_c = [(|\alpha_{\text{eff}}|)/D]^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

будем называть длиной когерентности. Здесь $\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{-+}$ является локальной кривизной ионизационного потенциала $U(N_e, E)$, рассчитанной в окрестностях критической точки E_{-+}^c . В окрестностях этой критической точки флуктуации наиболее интенсивны и могут быть оценены как

$$\langle \Delta N_e \rangle^2 \approx Q/\alpha_{-+} \quad (7)$$

и, следовательно,

$$\alpha_{-+} \approx Q/\langle \Delta N_e \rangle^2. \quad (8)$$

Согласно работам [2, 4, 8], существует некий параметр в данной плазменной системе, который характеризует глубину токовой модуляции в страте (отношение динамической части тока J к общему протекающему полному току I) и называется видностью или резкостью страты S . Эта величина является полным аналогом видности в оптике. Принимая во внимание уравнение (5) и условие $x' = 0$, получаем

$$S(x) = S(0) \exp\{-|x|[(|\alpha_{-+}|)/D]^{\frac{1}{2}}\}, \quad (9)$$

где

$$S(0) = \sqrt{\frac{J}{I}}. \quad (10)$$

Из выражения (9) следует, что видность страт стремится к нулю ($S(x) \rightarrow 0$) при условии $x \gg l_c$.

Таким образом, газоразрядная плазма теряет свою когерентность на длинах l_c и становится полностью стохастизированной, т.е. почти однородной в пространстве. Причем, в соответствии с работой [4], можно утверждать, что аналог закона сохранения “энергии”

$$\frac{D}{2} \left(\frac{\partial N_e}{\partial x} \right)^2 - U = H(E_0) = \text{const}$$

выполняется для любого локального когерентного состояния и для любого локального состояния в турбулентном режиме. Здесь значение $H(E_0)$ зависит от первоначальных условий, а именно, от среднего электрического поля на газоразрядном промежутке. Другими словами, это значение определяется по первоначальному положению плазменной системы на ВАХ ($U_0 = E_0 L$).

Из соотношений (4) и (5) следует, что l_c является типичной корреляционной длиной. Она описывает пространственные корреляции в газовом разряде и имеет тот же смысл, что и длина когерентности в оптических источниках света, в том числе в лазере. Ясно, что в рассматриваемом приближении $l_c \rightarrow \infty$ при $\alpha_{\text{эф}} \rightarrow -0$, а значение $1/2$ показателя в (5) — критический параметр. По сути, здесь используется подход, применяемый другими авторами [18, 25, 28, 29] для анализа явлений в окрестностях критических точек в различных областях физики. Таким образом, газоразрядная плазма при низких давлениях газа (порядка 100 Па) обладает когерентными свойствами. Когерентные свойства плазмы, в частности, проявляются в виде искусственных и обычных страт. Положительный столб ведет себя как единое пространственно-временное целое, как единый плазменный организм. С увеличением давления газа и наложением внешнего магнитного поля эти свойства разрушаются и страты исчезают.

Если принять во внимание формулу (7) и факт, что в окрестностях критической точки локальная кривизна ионизационного потенциала $U(N_e, E)$ проходит через ноль, то ясно, что в окрестностях $E_{4,5}^c$ и $E_{5,6}^c$ (рис. 2) влияние флуктуаций на плазменную систему очень велико. Более того, они проявляются и в дальнейшем при заходе в зону стратификации, т.е. в интервале $E_{4,5}^c - E_{5,6}^c$.

На рис. 3 из работы [4] представлены промежуточные стадии изменения локальных плазменных состояний в страте. Из этого рисунка видно, что существуют стадии (g) и (d), на которых кривизна ионизационного потенциала меняет знак и внутреннее самосоогласованное электрическое поле достигает своих экстремальных (критических) значений $E = E_{\text{min,max}}^{*c}$. Эти точки соответствуют точкам поворота или перехода с одной на другую стадию и являются прямыми аналогами критических точек $E_{4,5}^c$ и $E_{5,6}^c$. Отсюда непосредственно следует, что понятие когерентности плазмы существует в данной плазменной физической системе и она объективно обладает такими свойствами. Естественно, все рассуждения и оценки относительно корреляционного размера l_c (4)–(10),

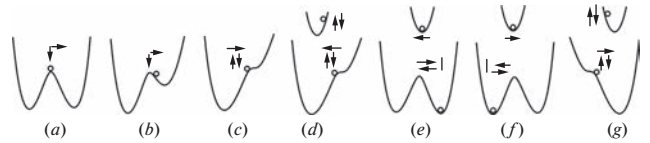


Рис. 3. Промежуточные стадии изменения локальных состояний газоразрядной плазмы в страте согласно [4].

приведенные ранее, справедливы. Таким образом, страта является бистабильной плазменной средой (стадии тлеющего и дугового разрядов), которая управляется шумом в точках поворота. Полным физическим аналогом параметра l_c является длина когерентности в оптике [26, 30]. Известно, что в экспериментах по определению длины когерентности оптического источника четкая интерференционная картина наблюдается, только если разность хода не превышает длину когерентности l_c . В противном случае интерференция полностью исчезает и наблюдаемая физическая картина соответствует шумовому источнику света.

Существуют научно обоснованные критерии появления токовых областей, в которых могут существовать страты [2, 3, 8]. Они однозначно указывают на то, что последние могут наблюдаться только на падающих участках ВАХ с нечетной нумерацией на рис. 2 и связаны с концентрационной неустойчивостью газоразрядной плазмы. В этих областях зависимость концентрации плазменных электронов от электрического поля имеет тройственный характер. В переходной области 5, в которой наблюдается конкуренция предыдущей (старой) плазменной моды (тлеющий разряд) и последующей (новой, зарождающейся) моды (дуговой разряд), параксиальный плазменный сгусток, состоящий из когерентной пространственно-временной смеси этих фаз, при распространении в продольном направлении пространственно модулируется в поперечном направлении по плотности между двумя экстремальными значениями, соответствующими каждой из упомянутых фаз [2, 4].

С потерей когерентности (при $l > l_c$) фазовые соотношения между этими двумя модами газоразрядной плазмы становятся хаотическими и наблюдается турбулентный режим, полностью соответствующий так называемой токово-конвективной неустойчивости [29] положительного столба. “Плазма хаотично” вытекает из приосевых зон в виде сгустков и рекомбинирует в объеме, внутрь “пузырьков” втекает газ. Здесь под плазмой следует понимать высокоионизованную моду дугового разряда, под пузырьком — плазму тлеющей моды с малой степенью ионизации, средний размер пульсаций соответствует поперечному размеру высокоионизированной зарождающейся новой моды (в данном случае дуги).

Отметим, что описанная физическая картина аналогична токовому переключению на границе при переходе из несамостоятельной “хаотичной” фазы разряда (участок 1 на рис. 2) в когерентную фазу самостоятельного разряда (участок 2) в окрестностях точки пробоя Таунсенда $E_0^c = E_{1,2}^c$. Эти хаотические переходы интерпретируются как усиление плазменных шумов и они четко наблюдаются в эксперименте.

Из вышеизложенного материала следует, что физическая природа формирования таких режимов в данной пространственно-временной плазменной структуре в свете новых представлений [4] имеет достаточно простое и ясное объяснение. Следует добавить, что предложенная вышеупомянутая физическая картина описания токово-конвективной неустойчивости [28, 29] при наложении внешнего магнитного поля не следует из общего теоретического рассмотрения, а ее наличие только постулируется в такой форме. Развитие методов описания генерации газового разряда [2–8], возникшее на пересечении лазерной физики и физики плазмы, и изучение физических свойств плазменных состояний позволяют с необычного ракурса взглянуть на происходящее и увидеть объединяющее начало в рассматриваемой плазменной системе. Все это приводит к глубокому современному пониманию природы реального самостоятельного разряда, способствует восприятию в нем, казалось бы, разнородных явлений (стратификация, контракция, частично контрагированные разряды и т.д.) и, естественно, позволяет упорядочить вышеупомянутые особенности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время существует два подхода для понимания сущности возникновения страт в газоразрядной плазме и описания ее свойств. Первый, который используется в данной работе и других работах автора [2–8], называется синергетической бифуркационной моделью, а второй принято называть кинетической моделью группировки (бунчировки) электронов, развиваемое Л.Д. Цендиным [31]. Второй подход, надо отметить, в отличие от первого, не является самосогласованной теорией и в нем не учитываются столкновительные процессы размножения электронов через метастабильные возбужденные состояния частиц газа, а также влияние амбиполярной диффузии на формирование страт. Как отмечено еще в ранних работах, процессы ионизации и амбиполярная диффузия являются определяющими для формирования страт и других свойств плазмы положительного столба, рассматриваемого как единый плазмо-полевой целостный организм. Основные базисные постулаты в ранних работах автора второго подхода суммированы в его обзоре [31]. Им предложен механизм группировки электронного пучка в условиях низких дав-

лений газа и слабых токов, при котором возможно появление пространственных структур, которые он отождествлял со стратами и формированием самосогласованного поля.

Подробный анализ кинетического подхода не представляет интереса для анализа распада когерентных структур типа страт, рассматриваемых в данной статье, по крайней мере, по нескольким причинам. Во-первых, точка зрения автора кинетической теории возникновения страт была изложена в его недавнем обзоре и в нем нет упоминания, что возникающая структура обладает когерентными свойствами и может быть разрушена при определенных условиях, например при увеличении длины разрядного промежутка, наложении внешнего магнитного поля или росте давления. Во-вторых, современная синергетическая модель может быть применена для объяснения природы страт в диапазоне давлений газа от 100 до 10000 Па, тогда как кинетическая модель, связанная с группировкой электронного пучка, — при давлениях значительно меньших 10 Па. Судя по описанию группировки электронного пучка [31], предложенный механизм формирования страт может быть использован в условиях, когда процессы рождения и уничтожения заряженных частиц, а также амбиполярная диффузия не учитываются. Причем вопросы формирования скачков тока и их связь со стратами, а также рассмотрение и понимание однородных и неоднородных состояний в пространстве и их взаимосвязь между собой и другими явлениями в газовом разряде с единой точки зрения, как это сделано в работах [3–9], выходят за рамки теории группировки пучка электронов. В-третьих, рассматриваемые подходы, как подчеркивалось в работе [8], несовместимы и не пересекаются, поскольку имеют разные основания базисных положений предполагаемых теорий с точки зрения природы страт и абсолютно разные возможности с точки зрения понимания явлений и физических состояний газоразрядной плазмы в указанных выше областях применения. В положительном столбе газового разряда в диапазоне от 100 до 10000 Па, где наблюдаются “классические страты” [20–22], определяющим фактором является “стохастический рой” плазменных электронов, состоящий из постоянно рождающихся и исчезающих электронов (локальная самосогласованная теория), а не электронный пучок, как это полагается в работах, упоминающихся в обзоре [31] (нелокальная не самосогласованная теория). Скорость “дрейфа” этого роя на два порядка меньше “средней” скорости электронов, поэтому кинетической энергии из-за “дрейфа” плазменных электронов не хватает, чтобы возбудить нейтральный газ. За время жизни “плазменного электрона” от момента его рождения в столкновительных плазменных реакциях до его исчезновения в реакциях рекомбинации он не успевает

набрать кинетическую энергию, необходимую для образования так называемой “лестницы Цендина”.

Таким образом, современные нестандартные представления о физике газоразрядной плазмы, возбуждаемой постоянным током, с использованием диффузионно-ионизационного механизма размножения плазменных электронов способствуют целостному восприятию данной физической системы и показывают, что разрушение пространственной когерентности страт связано с наличием критических точек поворота в стадиях обогащения и обеднения плазменных электронов в пространстве и накоплением влияния плазменного шума в разряде.

Автор благодарен профессору Л. Пекареку за предоставленную информацию [20] о состояниях газоразрядной плазмы (без наличия магнитного поля!), когда при увеличении длины положительного столба, начиная с некоторой критической длины, стратифицированные когерентные состояния в данной физической системе теряют свою когерентность и полностью стохастизируются.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 121033100059-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knorr G.* Hysteresis Phenomena in Plasmas and Catastrophe Theory // *Plasma Phys. Control. Fusion*. 1984. V. 26. № 7. P. 949.
2. *Курбатов П.Ф.* Современный взгляд на физику газового разряда. Препринт 3-2001. Новосибирск: Ин-т лазерной физики СО РАН, 2001. 105 с.
3. *Kurbatov P.F.* Plasma Generation in the Low-pressure Gas D.C. Discharge with a Simple Example of the Noble Gas System // *Probl. At. Sci. Technol., Ser.: Plasma Phys.* 2007. V. 13. P. 157.
4. *Kurbatov P.F.* The Positive-column Plasma in Low-pressure Noble Gas D.C. Discharge as an Integral Plasma-field System // *AIP Adv.* 2011. V. 1. 022115.
5. *Kurbatov P.F.* A New View Point on the Ambipolar Diffusion Schottky Theory // *Phys. Plasmas*. 2013. V. 20. 043503.
6. *Kurbatov P.F.* The Physical Nature of the Phenomenon of Positive Column Plasma Constriction in Low Pressure Noble Gas Direct Current Discharges // *Phys. Plasmas*. 2014. V. 21. 023508.
7. *Kurbatov P.F.* Why and under which Conditions Can Running and Standing Ionization-Diffusion Shock Waves Appear in the Direct Current Gas Discharge Plasma? // *Phys. Fluids*. 2019. V. 31. 024105.
8. *Kurbatov P.F.* A Modern Perspective on Flow Instability and Shockwave Phenomena in Reacting Gas Multiphase System Excited by Direct Current // *Phys. Fluids*. 2019. V. 31. 114106.
9. *Грановский В.Л.* Электрический ток в газе. Установившийся ток / Под ред. Сена Л.А., Голанта В.Е. М.: Наука, 1971. 544 с.
10. *Смирнов Б.М.* Газоразрядная плазма. М.: МФТИ, 1992. 73 с.
11. *Смирнов Б.М.* Моделирование газоразрядной плазмы // *УФН*. 2009. Т. 179. № 6. С. 591.
12. *Смирнов Б.М.* Свойства газоразрядной плазмы. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2010. 361 с.
13. *Смирнов Б.М.* Введение в физику плазмы. Изд. 2-е. М.: Наука, 1987. 224 с.
14. *Арцимович Л.А.* Что каждый физик должен знать о плазме. 2-е изд. М.: Атомиздат, 1977. С. 110.
15. *Ховатсон А.М.* Введение в теорию газового разряда / Пер. с англ. Иванчика И.И. М.: Атомиздат, 1980. 177 с.
16. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы.* Вводн. т. Кн. II. / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. 635 с.
17. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
18. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Пер. с англ. Пастушенко В.Ф.; Под ред. Чизмаджева Ю.А. М.: Мир, 1979. 512 с.
19. *Wilhelmsson H., Lazzaro E.* Reaction-diffusion Problems in the Physics of Hot Plasmas. Bristol—Philadelphia: Taylor & Francis Group. IOP Publ., 2000. 165 p.
20. *Pekarek L., Krasa J.* Ionization Waves in Plasmas, Physics of Ionized Gases // *Proc. of Invited Lectures Given at the 7th Yugoslav Symposium and Summer School on the Physics of Ionized Gases. Rovinj, Yugoslavia.* Sept. 16–21. 1974. P. 915.
21. *Пекарек Л.* Ионизационные волны (страты) в разрядной плазме // *УФН*. 1968. Т. 94. № 3. С. 463.
22. *Недоспасов А.В.* Страты // *УФН*. 1968. Т. 94. № 3. С. 439.
23. *Levko D.* Electron Kinetics in Standing and Moving Striations in Argon Gas // *Phys. Plasmas*. 2021. V. 28. 013506.
24. *Doeuf J.P.* Ionization Waves (Striations) in a Low-current Plasma Column Revisited with Kinetic and Fluid Models // *Phys. Plasmas*. 2022. V. 29. 022105.
25. *Хакен Г.* Синергетика / Пер. с англ. Емельянова В.И.; Под ред. Климонтовича Ю.Л., Осовца С.М. М.: Мир, 1980. 404 с.
26. *Лэкс М.* Флуктуации и когерентные явления. М.: Мир, 1974. 299 с.
27. *Лебедев Ю.А.* Общие вопросы химии плазмы. В кн.: *Энциклопедия низкотемпературной плазмы.* Вводн. т. Кн. III. / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. С. 286.
28. *Krommes J.A.* A Tutorial Introduction to the Statistical Theory of Turbulent Plasmas, a Half-century after Kadomtsev's Plasma Turbulence and the Resonance-broadening Theory of Dupree and Weinstock // *J. Plasma Phys.* 2015. V. 81 № 6. 205810601.
29. *Недоспасов А.В.* Токово-конвективная неустойчивость газоразрядной плазмы // *УФН*. 1975. Т. 116. № 4. С. 643.
30. *Born M.V., Wolf E.* Principles of Optics. Oxford—London—Edinburgh—N.Y.—Paris—Frankfurt: Pergamon Press, 1959. 852 p.
31. *Цендин Л.Д.* Нелокальная кинетика электронов в газоразрядной плазме // *УФН*. 2010. Т. 180. № 2. С. 139.

ПРОВОДИМОСТЬ И ЭКРАНИРОВАНИЕ В ПЛАЗМЕ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ ВЫРОЖДЕНИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2023 г. С. А. Тригер*, С. А. Маслов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: satron@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2022 г.

После доработки 02.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Оптические свойства неидеальной полностью ионизированной плазмы обсуждаются на основе кинетической теории. Показано, что проводимость плазмы в умеренно неидеальном режиме в общем случае требует учета произвольного вырождения электронной компоненты плазмы. Полученные аналитические результаты обобщают недавно развитое рассмотрение оптических свойств плазмы для невырожденных электронов. Проведены расчеты для статической проводимости плазмы.

DOI: 10.31857/S0040364423020187

ВВЕДЕНИЕ

Оптические свойства плазмы измеряются при различных значениях ее параметров в лабораторных установках, в космосе, в околоземном пространстве. Они являются важнейшими характеристиками при астрофизических исследованиях и изучении ранней Вселенной. Оптические свойства плазмы обсуждаются во многих известных монографиях (см., например, [1, 2]) и в большом количестве оригинальных статей. Полная информация об оптических свойствах однородной плазмы содержится в зависящей от частоты поля проводимости $\sigma(\omega)$. Интерес к оптическим свойствам ионизированной плазмы возрос из-за недавнего экспериментального исследования неидеальной плазмы и плазмоподобных сред [3–9] с параметром взаимодействия $\Gamma = e^2/aT$, не малым по сравнению с единицей ($a = (4\pi n_e/3)^{-1/3}$ — радиус Вигнера–Зейтца, e , n_e и T_e — заряд, плотность и температура электронов соответственно). Тем более, может быть не мал параметр электрон-ионного взаимодействия $\Gamma_{ei} = z_i \Gamma$, где z_i — заряд иона. Однако это взаимодействие недостаточно сильно, чтобы связанные состояния играли существенную роль в проводимости, в противном случае их вклад должен быть рассчитан отдельно. В то же время электроны проводимости в такой плазме нельзя рассматривать как полностью невырожденные (см., например, [5]), и соответствующий параметр, характеризующий вырождение $1/\Theta \equiv \epsilon_F/T = (3\pi^2 n_e)^{2/3} \hbar^2 / 2m_e T \leq 1$ (где ϵ_F и $\hbar$ — соответственно энергия Ферми и постоянная Планка), не столь мал, чтобы им можно было пренебречь.

В данной работе теоретически анализируется зависящая от частоты проводимость плазмы произвольного вырождения в отличие от оптических свойств чисто классических электронов [10] или полностью вырожденных электронов в жидких металлах [11]. Для описания частично вырожденной плазмы (warm plasma) используется подход, развитый в [10] для вычисления оптических свойств невырожденной плазмы.

В работах [10, 12] рассмотрены оптические свойства и статическая проводимость умеренно неидеальной невырожденной плазмы на основе лоренцевского подхода к кинетической теории. Для параметра $\Gamma_{ei} \leq 1$ полученные результаты для оптических характеристик оказались в хорошем согласии с экспериментами [6, 9, 10]. Это согласие достигалось как для модифицированного кулоновского логарифма (КЛ) [12], так и для обычного КЛ классической невырожденной плазмы, полностью сходящегося при больших передачах импульса. Однако с увеличением параметров $1/\Theta$ и Γ расхождение с экспериментами может возрастать. В связи с этим ниже рассматривается проводимость для плазмы с конечным значением параметра Θ .

ЧАСТОТНО ЗАВИСЯЩАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Теоретическое изучение неидеальной плазмы аналитическими методами вызывает большие трудности, связанные с необходимостью учета эффектов сильного кулоновского взаимодействия. В связи с этим все шире используются численные методы расчета, такие как методы Монте-Карло и молекулярной динамики (МД) в разных модификациях. Однако кулоновское взаимодействие мо-

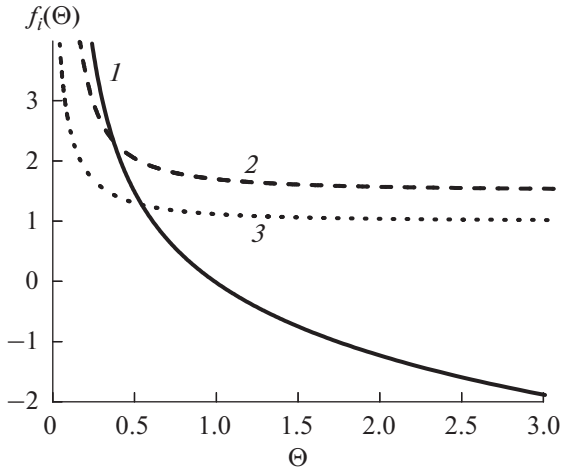


Рис. 1. Функции $f_1(\Theta) \equiv M_e(\Theta)$ (1), $f_2(\Theta) \equiv \langle \eta(\Theta) \rangle$ (2) и $f_3(\Theta) \equiv R_{scr}(\Theta)/R_{De}$ (3).

жет приводить к образованию связанных состояний, что вызывает сомнения в реализации сильного взаимодействия между несвязанными электронами в плазме [13]. Для умеренно сильного кулоновского взаимодействия в квазиклассической плазме естественно применить аналитический расчет частотно-зависимой проводимости $\sigma(\omega)$, расширенный по параметру $\Gamma_{ei} \simeq 1$, чтобы сравнить результаты с существующими экспериментальными данными (см., например, [5]). В настоящей работе выясняется влияние частичного вырождения электронной компоненты плазмы на радиус экранирования, КЛ и проводимость плазмы.

Будем исходить из обобщенного выражения для частотно зависящей проводимости (см. [14] и ссылки там)

$$\sigma(\omega) = -\frac{2e^2}{3m_e} \int p \frac{\partial f_e^{(0)}}{\partial p} \frac{1}{v_{ei}(p) - i\omega(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1)$$

Здесь $v_{ei}(p)$ – статическая частота столкновений электронов и ионов, $f_e^{(0)}(p)$ – функция Ферми распределения по импульсам при произвольном вырождении электронов. При этом нормировка функции распределения $f_e^{(0)}$ на плотность электронов имеет вид

$$\begin{aligned} n_e &= (2s+1) \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} f_e^{(0)}(p) \equiv \\ &\equiv \frac{4\pi(2m_e T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} I_{1/2}(M_e), \end{aligned} \quad (2)$$

где введен безразмерный химический потенциал $M_e = \mu_e/T$ и учтено значение спина электрона $s = 1/2$. Здесь и ниже использованы функции $I_\nu(M_e)$

$$I_\nu(M_e) = \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^\nu}{e^{\eta - M_e} + 1}, \quad (3)$$

называемые интегралами Ферми, и их асимптотики

$$I_\nu(M_e < 0, |M_e| \gg 1) \simeq \Gamma(\nu+1) \exp(M_e) = \frac{4\Gamma(\nu+1)}{3\sqrt{\pi}\Theta^{3/2}},$$

$$I_\nu(M_e > 0, M_e \gg 1) \simeq \frac{M_e^{\nu+1}}{\nu+1},$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция. Интегрирование в (3) проводится по переменной $\eta = p^2/2m_e T$. Согласно определению Θ , условие нормировки (2) можно записать в виде $\Theta^{-3/2} = 3I_{1/2}(M_e)/2$.

Зависимость величины M_e от параметра Θ в широком интервале значений этого параметра изображена на рис. 1. Значение $\Theta_0 \simeq 0.98$, при котором $M_e = 0$, определяется аналитически с учетом равенства $I_{1/2}(M_e = 0) = (1 - 1/\sqrt{2})\Gamma(3/2)\zeta(3/2)$, где $\zeta(x)$ – дзета-функция Римана [15].

Ниже для определения частоты столкновений используется классическое сечение Резерфорда

$\sigma_R^*(p)$ с обрезанием при малых передачах импульса в духе Ландау для классического случая [16]. Однако нужно учесть произвольное вырождение электронного газа, которое изменяет радиус экранирования Дебая R_D на общее выражение R_{scr} [17].

Тогда сечение $\sigma_R^*(p)$ записывается в виде

$$\sigma_R^*(p) = \frac{4\pi z_i^2 e^4 m_e^2}{p^4} \ln \Lambda, \quad \ln \Lambda = \frac{u}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{R_{scr}}{\rho_0} \right)^{2/u} \right],$$

где $\rho_0 = z_i^2 e^2 m_e / p^2$, а постоянная $u = 1$ для стандартной формы КЛ и $u = 2$ для его модифицированной формы, которая может лучше описать эффекты умеренной неидеальности при $\Gamma \geq 1$ в невырожденной плазме [16, 18]. Ниже предполагается, что эта модификация эффективна и при учете вырождения электронов. Тогда частота столкновений $v_{ei}(p)$ приобретает вид

$$v_{ei}(p) = \frac{n_i p}{m_e} \sigma_R^*(p) = \frac{4\pi n_i z_i^2 e^4 m_e}{\gamma_E p^3} \ln \Lambda(p, \Gamma, \Theta),$$

где $\gamma_E \simeq 0.5816$ – множитель Спитцера и Харма, учитывающий влияние электрон-электронных столкновений на проводимость.

Общая форма выражения для R_{scr} найдена в [17] через термодинамические производные $\partial n_a / \partial \mu_b$. Для радиуса электронного экранирования этот подход дает

$$\frac{1}{R_{scr}^2} = 4\pi e^2 \frac{\partial n_e}{\partial \mu_e} = \frac{8\pi^2 e^2 (2m_e T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 T} \times$$

$$\times \int_0^\infty \frac{d\eta}{\sqrt{\eta} [\exp(\eta - M_e) + 1]} = \frac{1}{R_{De}^2} \frac{I_{-1/2}(M_e)}{2I_{1/2}(M_e)}.$$

Очевидно, что при больших по модулю отрицательных M_e отношение R_{scr}^2/R_{De}^2 стремится к единице (см. рис. 1). При больших положительных M_e это отношение дает для радиуса экранирования предельное значение Томаса–Ферми $R_{scr} \rightarrow \sqrt{\epsilon_F/6\pi n_e e^2}$, следовательно, $R_{scr}^2/R_{De}^2 \rightarrow 2M_e/3$ при $M_e \rightarrow \infty$ ($\Theta \rightarrow 0$, $M_e(\Theta \rightarrow 0) \simeq 1/\Theta \gg 1$).

Полезно также вычислить безразмерную среднюю кинетическую энергию на одну частицу $\langle \eta \rangle$ для ферми-распределения электронов (см. рис. 1) и ввести параметр взаимодействия Υ для плазмы произвольного вырождения

$$\langle \eta \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m_e T} \right\rangle = \frac{3}{2} \Theta^{3/2} I_{3/2}(M_e),$$

$$\Upsilon = \frac{e^2}{a \langle p^2/2m_e \rangle} \equiv \frac{\Gamma}{\langle \eta \rangle}.$$

При вычислении проводимости (1) введем безразмерные переменные $\omega^* = \omega/\omega_{pe}$ и $v_{ei}^*(p) = v_{ei}(p)/\omega_{pe}$. Тогда безразмерная проводимость $\sigma_* = \sigma(\omega)/\omega_{pe}$ приобретает вид

$$\sigma_*(\omega^*) = \frac{\Theta^{3/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{\eta^3 \exp(\eta - M_e)}{[\exp(\eta - M_e) + 1]^2} \times$$

$$\times \frac{d\eta}{\sqrt{3z_i \Gamma^{3/2}} \ln \Lambda(\eta, \Gamma, \Theta) - i2\sqrt{2}\eta^{3/2}\omega^*},$$

где КЛ выражается через параметр Γ :

$$\ln \Lambda(\eta, \Gamma, \Theta) = \frac{u}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{\eta^2}{z_i^2 9\Gamma^3 \Theta^{3/2} I_{-1/2}(M)} \right)^{1/u} \right] \quad (6)$$

или в эквивалентной форме через параметр Υ (4). Для произвольного вырождения электронов при $u = 1$ выражение (6) соответствует стандартному КЛ, при $u = 2$ – модифицированному КЛ, учитывающему умеренно сильное кулоновское взаимодействие. В частном случае невырожденной плазмы КЛ (6) имеет вид

$$\ln \Lambda(\eta, \Gamma) = \frac{u}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{R_{De}^2}{\rho_0^2} \right)^{1/u} \right] =$$

$$= \frac{u}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{4\eta^2}{3z_i^2 \Gamma^3} \right)^{1/u} \right]. \quad (7)$$

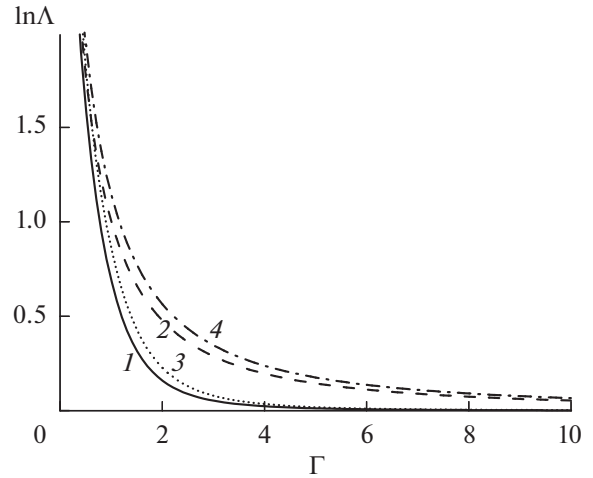


Рис. 2. Различные представления КЛ в зависимости от Γ : 1 – $\ln \Lambda_{Land}(\Gamma)$, 2 – $\ln \Lambda_{mod}(\Gamma)$; 3 – $\ln \tilde{\Lambda}(\Gamma, \Theta)$ при $\Theta = 0.3$, $u = 1$; 4 – $\ln \tilde{\Lambda}(\Gamma, \Theta)$ при $\Theta = 0.3$, $u = 2$.

В приближении Ландау, когда под логарифмом используется среднее $\langle p^2/2m_e \rangle = 3T/2$ ($\langle \eta \rangle = 3/2$), имеем стандартную с $u = 1$ и модифицированную с $u = 2$ формы логарифма (7), соответственно обозначаемые $\ln \Lambda_{Land}$ и $\ln \Lambda_{mod}$ (рис. 2).

СТАТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Из выражения (5) следует общее выражение для безразмерной статической проводимости, которая, согласно (6), является функцией параметров Γ и Θ :

$$\sigma_{*,st}(\Gamma, \Theta) = \frac{\Theta^{3/2}}{z_i \sqrt{6\pi} \Gamma^{3/2}} \times$$

$$\times \int_0^\infty \frac{\eta^3 \exp(\eta - M_e)}{[\exp(\eta - M_e) + 1]^2 \ln \Lambda(\eta, \Gamma, \Theta)} d\eta. \quad (8)$$

Полагая, что КЛ (6) как функция параметра η медленно изменяется, и заменяя в нем η средним значением (4), получаем для статической проводимости упрощенное выражение:

$$\tilde{\sigma}_{*,st}(\Gamma, \Theta) = \frac{3\Theta^{3/2}}{z_i \sqrt{6\pi} \Gamma^{3/2} \ln \tilde{\Lambda}(\Gamma, \Theta)} I_2(M_e), \quad (9)$$

где $\ln \tilde{\Lambda}(\Gamma, \Theta) \equiv \ln \Lambda(2\langle \eta \rangle/3, \Gamma, \Theta)$.

На рис. 2 показано поведение различных форм КЛ в зависимости от Γ при фиксированном значении Θ . На рис. 3 приведена безразмерная статическая проводимость как функция Γ , рассчитанная по точной формуле (8) и по приближенному выражению (9) при значениях $u = 1$ и 2. Для расчетов использовалось значение параметра $\Theta = 30$, отвечающее почти невырожденной плазме, и $\Theta = 0.3$, соответствующее умеренному вырожде-

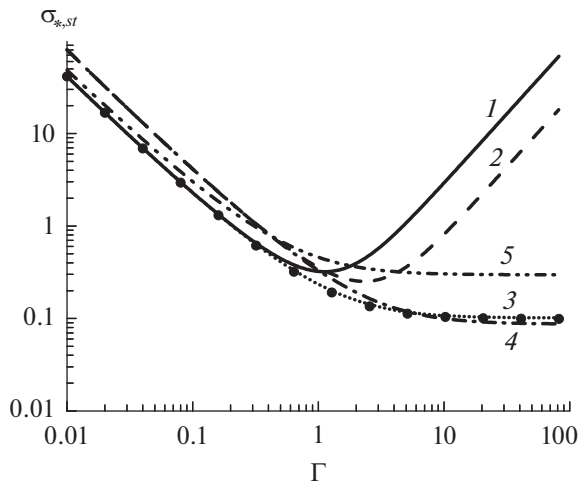


Рис. 3. Безразмерная статическая проводимость $\sigma_{*,st}(\Gamma, \Theta)$ (1–4) и $\tilde{\sigma}_{*,st}(\Gamma, \Theta)$ (5) в зависимости от Γ : 1 – $u = 1$, $\Theta = 30$; 2 – $u = 1$, $\Theta = 0.3$; 3 – $u = 2$, $\Theta = 30$; 4 – $u = 2$, $\Theta = 0.3$; 5 – при $u = 2$, $\Theta = 30$; кружки – расчет без учета вырождения ($\Theta \rightarrow \infty$) методом МД (см. [10]).

нию. Интервал значений $0.01 < \Gamma < 100$ выбран, чтобы продемонстрировать поведение статической проводимости не только в экспериментально достижимом интервале для классической плазмы [6, 7], но и далеко вне его. В дальнейшем предполагается провести расчеты для статической и оптической проводимости плазмы произвольного вырождения, включая жидкометаллическое состояние (см. [11]), где развиты другие приближения расчета проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты могут быть использованы для расчетов статической и оптической проводимости частично вырожденных плазменных систем, а также при расчетах спектральной плотности энергии равновесного излучения [18].

Авторы благодарны А.М. Игнатову за полезные обсуждения и замечания. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.

2. Александров А.Ф., Богданкевич Л.С., Рухадзе А.А. Основы электродинамики плазмы. М.: Высшая школа, 1978. 407 с.
3. Dressel M., Gruener G. Electrodynamics of Solids. Optical Properties of Electrons in Matter. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002. 474 p.
4. Дьячков Л.Г., Кобзев Г.А., Панкратов П.М. Анализ экспериментальных данных по непрерывному излучению плотной плазмы инертных газов // ТВТ. 1996. Т. 34. 6. С. 867.
5. Zaporoghets Y., Mintsev V., Gryaznov V., Fortov V., Reinholz H., Raitza T., Roepke G. Reflectivity of Nonideal Plasmas // J. Phys. A: Math. General. 2006. V. 39. 17. P. 4329.
6. Kurilenkov Y.K., Berkovsky M.A. Collective Modes and Correlations // Transp. Opt. Prop. Nonideal Plasma. Springer, 1995. P. 215.
7. Skowronek M., Rous J., Goldstein A., Cabannes F. Influence of Plasma Frequency on the Light Emitted by an Exploding Ionized Gaseous Filament // Phys. Fluids. 1970. V. 13. 2. P. 378.
8. Magnitskiy S.A., Morozov I.V., Norman G.E., Valuev A.A. Anomalous Reflectivity from Nonideal Plasma // J. Phys. A: Math. General. 2003. V. 36. 22. P. 5999.
9. Lankin A.V., Norman G.E. Crossover from Bound to Free States in Plasmas // J. Phys. A: Math. Theor. 2009. V. 42. 21. 214032.
10. Khrapak S.A., Trigger S.A. To the Optical Properties of Moderately Non-ideal Plasma // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 290. 108297.
11. Бобров В.Б., Тригер С.А. Оптические свойства двухкомпонентной жидкометаллической плазмы // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. 2. С. 514.
12. Khrapak S.A., Khrapak A.G. On the Conductivity of Moderately Non-ideal Completely Ionized Plasma // Results Phys. 2020. V. 17. 103163.
13. Khomkin A.L., Shumikhin S.A. Plasma Phase Transition in Historical Aspect and the Role of Bound States // Contr. Pl. Phys. 2022. 202200011.
14. Бобров В.Б., Тригер С.А. О квантовых эффектах в теории проводимости полностью ионизированной квазиклассической плазмы // Физика плазмы. 2010. Т. 36. № 9. С. 849.
15. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматлит, 1963. 1100 с.
16. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
17. Бобров В.Б., Тригер С.А. Соотношения Крамерса–Кронига для диэлектрической проницаемости, “истинный” радиус экранирования и критическая точка кулоновской системы // ТВТ. 2011. Т. 49. № 4. С. 513.
18. Maslov S.A., Trigger S.A. High-frequency Spectral Density of Equilibrium Radiation and Zero Oscillations in the Presence of Electron Gas // Phys. Plasmas. 2022. V. 29. 033302.

УДК 536.212.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Р. А. Шишкин*

ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: shishkin@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

В настоящей работе получены и представлены зависимости теплопроводности и максимальной объемной доли наполнителя теплопроводящих паст от размера, морфологии, удельной поверхности и пористости частиц, а также краевого угла контакта с силиконом таких материалов, как оксиды алюминия, кремния, магния, нитриды алюминия и бора, карбид кремния, металлы (алюминий, медь, никель) и углеродные материалы (графит и алмаз). Установлено, что качество полученных термопаст определяется не одним из перечисленных свойств, а именно, совокупностью таких свойств, как морфология и удельная поверхность (или пористость) частиц. Показано, что для каждого типа формы частиц наполнителя термопасты наблюдается обратно пропорциональная зависимость между величиной удельной поверхности и максимальным объемным наполнением полимера. Представлены особенности влияния фазового и химического состава материала на угол смачивания полидиметилсилоксаном.

DOI: 10.31857/S0040364423020151

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие микроэлектроники приводит к стремительному росту плотности тепловых потоков, генерируемых полупроводниковыми устройствами. Для эффективного теплоотвода важен тесный термический контакт между теплогенерирующим и рассеивающим элементами, который обеспечивается за счет термических интерфейсов. Материалы термических интерфейсов (МТИ) – это класс материалов, как правило полимерных композиционных, предназначенных для удаления воздушных прослоек из шероховатостей соприкасающихся поверхностей и позволяющих значительно повысить эффективность теплопереноса [1–8]. Наиболее распространенные термические интерфейсы – это теплопроводящие пасты (термопасты) и прокладки.

Эффективные МТИ особенно востребованы в высокопроизводительной микроэлектронике. Поскольку термопасты изготавливаются на основе полимеров, обладающих чрезвычайно низкой теплопроводностью (0.1–0.3 Вт/(м К)), актуален поиск путей ее повышения. Наиболее распространенным и признанным методом улучшения теплофизических свойств композиционных материалов является добавление в органическое связующее высоко-теплопроводных наполнителей. В качестве наполнителей служат неорганические вещества [1, 4, 7, 9]:

оксиды, нитриды, некоторые металлы и углеродные материалы (в частных случаях). Исходя из опыта, накопленного в мировой практике, и результатов авторских исследований, в настоящей работе рассмотрены следующие материалы: AlN [1–3, 9–18]; BN [1–3, 9, 11, 12, 14, 15, 19–25]; Si₃N₄ [2, 9]; углеродные нанотрубки [2, 20, 26]; Al [2, 3, 14, 21]; Cu [2, 3, 13, 14, 27–29]; Ag [2, 14, 20, 21, 24]; Ni [3, 10]; графит [2, 3, 14, 30, 31], графен [2, 20, 23, 32, 33], алмаз [2, 9, 15]; SiC [2, 3, 9, 14, 31]; Al₂O₃ [2, 3, 9, 15–17, 20, 21], BeO [2, 9], MgO [3, 15], SiO₂ [3, 9, 15], ZnO [9, 14, 21].

Широкий ряд перечисленных материалов позволяет значительно повысить теплопроводность получаемых термопаст. Однако необходимо отметить, что значения максимального объемного наполнения полимерных матриц значительно варьируются не только для различных, но и для одинаковых по химическому составу материалов. Так, например, для оксида алюминия – от 15.2 до 58.4% [10, 11], для гексагонального нитрида бора – от 26.5 до 80% [6, 14], для нитрида алюминия – от 25 до 80% [6, 12]. Теплопроводность перечисленных композиционных материалов, как правило, существенно различается, и, что немаловажно, точные причины таких расхождений рассмотрены недостаточно подробно. А именно, анализ влияния свойств используемых материалов (размер, морфология, удельная поверхность и пористость частиц, хими-

ческий и фазовый состав, адгезия к полимерной матрице и ее полимерное число) на теплофизические свойства полимерных композиционных материалов практически полностью отсутствует. Следовательно, остаются неустановленными критерии выбора оптимальных наполнителей для создания новых высокоэффективных МТИ, что значительно осложняет процесс их разработки. Данная проблема приобретает особую актуальность при использовании одно- и двумерных наноструктур (углеродных нанотрубок, графена, оксида графена и др. [34–38]) с огромной вариацией размеров и морфологических параметров.

В соответствии с вышеперечисленным для получения эффективных МТИ необходимо изучить влияние природы и физико-химических свойств частиц неорганического наполнителя на теплофизические свойства получаемых композиционных материалов. Цель настоящей работы — исследовать влияние морфологии, химического и фазового состава, размера, удельной поверхности и пористости частиц на теплопроводность термопаст.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы. В настоящей работе в качестве исходных материалов использовались порошки SiC (98%), AlN (99%), BN (98%), SiO₂ (98%), MgO (98%), Al₂O₃ (технический, 97%), Al₂O₃ (чда, 99%), Al₂O₃ (аморфный, 99%), Cu (99.5%), Ni (99%), Al (99.7%), углеродные материалы (графит, 98%, и алмаз, 99%).

Аморфный оксид алюминия получен путем растворения алюминиевой пудры в смеси разбавленных азотной и соляной кислот 20 : 1. После чего к Al добавлялась мочеви́на (U) в мольном соотношении 1 : 1. Полученный раствор выпаривался и отжигался при температуре 650°C в течение 6 ч.

При изготовлении паст в качестве связующего использовался полидиметилсилоксан (ПДМС) с полимерным числом 1000. К известному количеству ПДМС малыми порциями добавлялся порошок наполнителя до тех пор, пока сохранялось пастообразное состояние. Смесь механически перемешивалась в агатовой ступке до достижения однородности. Для последующего расчета объемной и массовой долей наполнителя в композиционном материале масса порошка фиксировалась.

Методы исследования. Распределение частиц по размерам исходных порошков-наполнителей изучалось с помощью лазерного дифракционного анализатора Fritsch 22 MicroTec plus. Перед измерением образцы помещались в дистиллированную воду и обрабатывались ультразвуком мощностью 100 Вт. В качестве среднего размера частиц приведено медианное значение (D0.5) с погрешностью $\pm 5\%$.

Морфология частиц исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на JEOL JSM 6390LA.

На автоматическом анализаторе TRISTAR 3020 получены полные изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота (зависимости количества поглощенного адсорбента от относительного давления P/P_0 , где P_0 — давление насыщенных паров адсорбата) при температуре -195°C , согласно стандарту ASTM C1274-10, с погрешностью не более 10%. В автоматическом режиме рассчитаны значения удельной поверхности по теории Брунауэр—Эммет—Теллера, определены суммарный объем пор, средний диаметр пор, получены дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам.

Для исследования угла смачивания порошки кислородной керамики — оксид алюминия, оксид магния и оксид кремния — холодно спрессованы и спечены при температуре 1500°C в течение 12 ч. Бескислородная керамика (SiC, BN, AlN) получена путем холодного одноосного прессования и спекания порошков в инертной атмосфере аргона при температуре 1750°C в течение 12 ч. Заготовки из графита, меди, алюминия и никеля изготовлены из материалов марок, соответствующих по химическому и фазовому составу исследуемым порошкам.

Каждый образец в виде таблетки (в отдельности) помещался в индивидуальную фторопластовую форму и заливался эпоксидной смолой “Ероху 520” с отвердителем (массовое соотношение 2 : 1). Застывание происходило при комнатной температуре в течение 24 ч. После этого таблетки извлекались из форм и полировались на автоматическом станке “Struers” до шероховатости менее 1 мкм. В случае алмаза и аморфного Al₂O₃ исследование угла смачивания проводилось на холодноспрессованных заготовках. Перед измерением поверхность образцов обезжиривалась ацетоном (ОС.Ч. 9-5). На ровно зафиксированную таблетку стеклянной пипеткой наносилась капля ПДМС. После установления четкого симметричного контура капли цифровым фотоаппаратом делался снимок. Полученный кадр обрабатывался с помощью ImageJ software плагинами Contact Angle и Drop Analysis, а также с использованием Angle Tool полуугловым методом. Результаты измерения угла смачивания сведены в табл. 1.

Теплопроводность композиционных материалов измерялась на компьютеризированной установке, изготовленной на базе прибора ИТ-λ-400. Способ измерения теплопроводности основан на методе горячих дисков: образец помещается в текстолитовое кольцо (диаметр — 16 мм, высота — 4.4 мм, толщина стенки — 1 мм), после чего устанавливается прецизионно заданный тепловой поток. По зафиксированному градиенту температур (в автоматическом режиме) рассчитывается

Таблица 1. Значения угла смачивания ПДМС исследуемых материалов

Материал	Плагин Contact angle, ± 0.5 , град	Плагин Drop analysis, ± 0.5 , град	Полуугловой метод, ± 0.5 , град
Al	5.310	4.240	4.337
Al*	4.708	4.026	3.733
Al ₂ O ₃ технический	10.620	13.271	11.020
Al ₂ O ₃	7.005	6.521	6.758
Al ₂ O ₃ аморфный	7.374	7.064	6.476
AlN	10.676	11.547	11.517
BN	10.467	9.706	10.070
C (графит)	8.427	10.822	9.837
C (алмаз)	5.603	5.712	5.685
Cu	18.741	12.476	15.299
MgO	10.305	10.937	10.672
Ni	9.841	12.271	13.097
SiC	11.911	12.656	13.986
SiO ₂	7.667	7.990	8.304

Примечание. Al* - поверхность металлического алюминия обезжирена ацетоном, после чего обработана тетраэтоксисиланом (ТЭОС).

теплопроводность с погрешностью не более 5%.
Подробно эта методика описана в работе [39].

РАСЧЕТЫ

Для математического моделирования процесса теплопроводности в композиционных материалах использованы классические методы, а именно, асимметричная модель Брюгеммана, модель Ченг–Вачона и ее скорректированная редакция Окамото–Ишиды [40–43].

Модель Брюгеммана:

$$(1 - \varphi)^3 = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda} \right)^{\frac{1+2\alpha}{1-\alpha}} \left\{ \frac{\lambda - \lambda_p(1 - \alpha)}{\lambda_m - \lambda_p(1 - \alpha)} \right\}^{\frac{3}{1-\alpha}},$$

где λ , λ_m и λ_p – теплопроводность (Вт/(м К)) композиционного материала, матрицы-связующего и частиц наполнителя соответственно, φ – объемное содержание частиц наполнителя, α – безразмерный параметр. Здесь коэффициент α связан с термическим сопротивлением на границе наполнитель–полимерная матрица R_{Bd} , теплопроводностью связующего и радиусом диспергированных частиц r . Коэффициент α вычисляется по формуле

$$\alpha = \frac{R_{Bd} \lambda_m}{r}.$$

Модель Ченг–Вачона:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\{C(\lambda_p - \lambda_m)[\lambda_m + B(\lambda_p - \lambda_m)]\}^{1/2}} \times \\ \times \ln \frac{[\lambda_m + B(\lambda_p - \lambda_m)]^{1/2} + \frac{B}{2}[C(\lambda_p - \lambda_m)]^{1/2}}{[\lambda_m + B(\lambda_p - \lambda_m)]^{1/2} - \frac{B}{2}[C(\lambda_p - \lambda_m)]^{1/2}} + \frac{1 - B}{\lambda_m}, \quad (1)$$

где коэффициенты B и C определяются уравнениями

$$B = \left(\frac{3}{2} \varphi \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$C = 4 \left(\frac{3}{2} \varphi \right)^{-1/2}. \quad (3)$$

Поскольку упаковка частиц в значительной степени влияет на теплопроводность композиционного материала [44], то в редакции Окамото–Ишиды коэффициенты B (2) и C (3) в уравнении (1) заменяются [41] коэффициентами B' и C' , зависящими от максимального объемного наполнения, и рассчитываются по формулам

$$B' = \left(\frac{\varphi}{\varphi_{\max}} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$C' = 4 \left(\frac{\varphi_{\max}}{\varphi} \right)^{\frac{1}{2}},$$

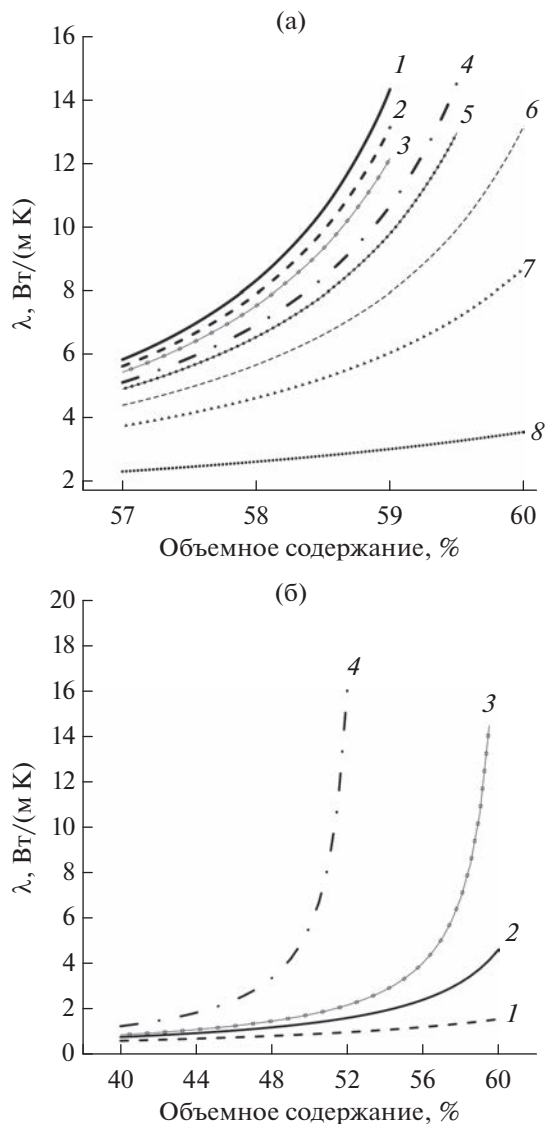


Рис. 1. Результаты математического моделирования влияния (а) теплопроводности наполнителя: 1 – $\lambda_p = 300$ Вт/(м К), 2 – 200, 3 – 150, 4 – 100, 5 – 80, 6 – 50, 7 – 30, 8 – 10; (б) типы упаковки частиц на свойства термопаст: 1 – гранецентрированная кубическая, 2 – простая кубическая, 3 – случайная плотная, 4 – случайная свободная.

где $\phi_{\max}$ – максимальное объемное содержание частиц наполнителя в связующем. Для сферических частиц со случайной свободной упаковкой $\phi_{\max}$ равен 0.601. В случае $\phi_{\max} = 0.667$ расчеты по уравнениям Окамото–Ишиды и Ченг–Вачона численно совпадают.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние теплопроводности наполнителя на свойства паст. Теплопроводность исходного наполнителя, несомненно, оказывает влияние на свойства получаемых паст. Для иллюстрации и комплекс-

ной оценки влияния теплопроводности и объемной доли наполнителя на теплофизические свойства получаемых полимерных композиционных материалов рассчитаны зависимости вышеуказанных параметров согласно модели Окамото–Ишиды. В качестве матрицы, как и в последующих экспериментах, использовался силикон ПДМС с теплопроводностью 0.167 Вт/(м К) [18]. Отмечено, что в случае свободной упаковки сферических частиц ($\phi_{\max} = 0.601$, рис. 1а) резкий рост теплопроводности наблюдается при объемной доле более 57%. Такая зависимость характерна при образовании перколяционной решетки в композиционном материале. На основании чего может быть выбрана объемная доля материала наполнителя в термопасте, составляющая не менее 95% от максимально возможной. Результаты расчетов показывают, что, если отношение теплопроводностей наполнителя и связующего λ_p/λ_m равно и более 479, наблюдается увеличение теплопроводности получаемых материалов. В то же время стоимость наполнителей с теплопроводностью выше 80 Вт/(м К) резко возрастает, что по технико-экономическим параметрам может значительно ограничить возможные сферы их применения. Согласно выполненным расчетам, для создания МТИ в промышленных масштабах оптимальными могут быть такие наполнители, как алюминий (228 Вт/(м К)), медь (393), графит (// 205 и $\perp$ 130), нитрид алюминия (285) и карбид кремния (360).

Для оценки взаимосвязи теплопроводности и структуры, образуемой частицами в композиционном материале (упаковки), проведены расчеты по модели Окамото–Ишиды с различными коэффициентами $\phi_{\max}$. Результаты математического моделирования максимального объемного содержания частиц наполнителя в композиционном материале (рис. 1б) иллюстрируют явное влияние упаковки: чем плотнее укладываются частицы, тем позже наблюдается порог перколяции. В рассмотренных вариантах объемная доля порошка, при которой можно видеть резкий рост теплопроводности, составляет примерно 0.95 от максимально возможной плотности упаковки частиц $\phi_{\max}$. Поэтому технологически наиболее благоприятной выглядит простая кубическая упаковка ($\phi_{\max} = 0.524$) с минимальным порогом перколяции, что означает минимальные добавки частиц наполнителя для достижения требуемых значений теплопроводности. Однако остается неясной причина формирования той или иной упаковки и, как следствие, максимального объемного содержания различных частиц в полидиметилсилоксановой матрице.

Как было показано ранее [3], максимальная объемная доля наполнителя может варьироваться в широких пределах для разных материалов, и зачастую, его объемное содержание вносит основ-

ной вклад в значение теплопроводности композиционного материала. В связи с этим необходимо рассмотреть влияние отдельных свойств частиц порошкообразных материалов на формирование различного типа упаковки и, как следствие, на максимальную объемную долю наполнителя.

Исходя из представленных данных (рис. 2) можно сформулировать следующую закономерность: наибольшие значения теплопроводности паст наблюдаются для образцов с высокой объемной долей графита, карбида кремния, нитрида алюминия. Очевидным исключением является алюминий, у которого при самом низком объемном содержании (18.58%) одно из наивысших значений теплопроводности 1.20 Вт/(м К). Рассмотрение возможных причин такой аномально высокой теплопроводности приведено ниже. Обратная ситуация наблюдается для SiO_2 : при его высоком содержании теплопроводность имеет низкие значения, что можно объяснить низкой теплопроводностью самого оксида кремния (1.38 Вт/(м К)). Наблюдается большая погрешность значений (до 19%), полученных по математической модели Окамото—Ишиды, и экспериментальных данных, что может свидетельствовать о значительном отличии частиц наполнителей от сферической морфологии. Модели Ченга—Вачона и Бругеммана также не позволяют описать экспериментальные данные с требуемой точностью.

Полученные значения максимальной объемной доли оксида алюминия в ПДМС согласуются с данными (25 и 31.2%) из работ [15, 17], но отличаются от приведенного в [16] значения (58.4%). Теплопроводность полимерных композиционных материалов с Al_2O_3 (~0.67 Вт/(м К) в [15]) также хорошо согласуется с данными настоящей работы (0.62–0.73 Вт/(м К)) в зависимости от химической чистоты оксида алюминия.

Большое количество исследований посвящено введению нитрида алюминия в эпоксидную смолу [11, 12, 15, 16] и силикон [3, 13, 18]. В работах приводятся следующие значения объемного наполнения: 50 [12, 18], 58.4 [16], 60 об. % [11, 15]. Полученное здесь значение 50.4 об. % лежит в пределах указанного диапазона. Тем не менее встречаются данные, значительно отличающиеся от вышеуказанных. Так, в работе [11] максимальное объемное содержание AlN составляет 80 об. %.

Диапазон значений теплопроводности для полимерных композиционных материалов с нитридом алюминия варьируется от 1.25 [13] до 10.98 Вт/(м К) [12]. Наибольшие значения теплопроводности 7.71–10.98 Вт/(м К) получены в [12, 15] при обработке поверхностно-активными веществами (ПАВ), значительно влияющими на термическое сопротивление на границе AlN —органическая матрица. Различия значений теплопроводности паст могут быть связаны с качеством используемого AlN .

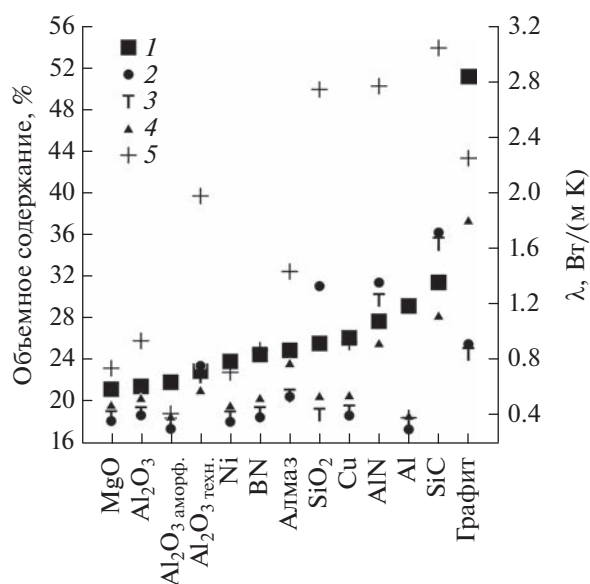


Рис. 2. Экспериментальные значения теплопроводности (1) и рассчитанные по различным моделям: 2 — Бругеммана, 3 — Ченг—Вачона, 4 — Окамото—Ишиды; и максимальной объемной доли для различных материалов (5).

Как известно [45], его теплопроводность значительно различается в зависимости от его химической чистоты. Полученное авторами значение 1.13 Вт/(м К) хорошо согласуется с данными, приведенными в работах [12, 13, 16].

Наибольший разброс данных наблюдается для нитрида бора как по максимальному объемному содержанию — от 23 [25] до 80% [11], так и по теплопроводности — от 0.56 до 12.7 Вт/(м К) [46]. Такой большой разброс значений теплопроводности объясняется анизотропией свойств нитрида бора. Согласно данным, приведенным в работе [46], теплопроводность структурированного полимерного композиционного материала вдоль направления выстраивания частиц при содержании нитрида бора 50 об. % может достигать 12.7 Вт/(м К), в то время как при измерении в перпендикулярном направлении ее значение составляет 2.3 Вт/(м К). В настоящей работе, а также по данным [15, 19, 25] получены схожие значения максимального объемного наполнения в диапазоне 23–26.5 об. %, в то время как в [11, 12, 15] содержание нитрида бора составляет от 54 до 57 об. %.

Однако причина различия значений максимального объемного содержания частиц наполнителя во всех приведенных случаях остается неясной. Возможно, представленные в данной работе результаты будут способствовать решению этой проблемы.

Исследования размера частиц наполнителя. Для объяснения расхождения данных, представленных в вышеперечисленных работах, можно предположить, что различие в степени наполнения полимер-

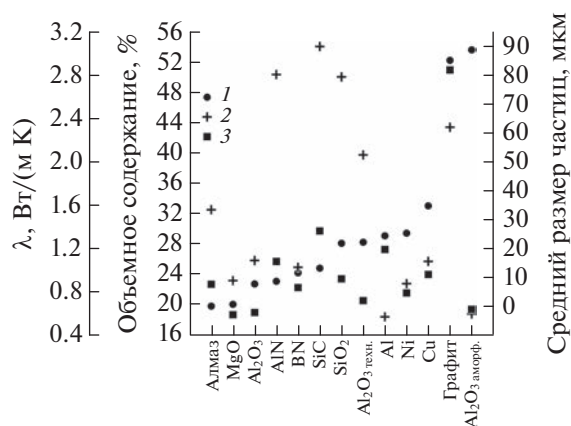


Рис. 3. Зависимость теплопроводности (1) и максимального объемного содержания (2) наполнителя в термопасте от среднего размера частиц (3).

ных матриц связано с различием размера частиц наполнителя. Объем пустот между частицами зависит от их радиуса: грубодисперсным системам соответствуют крупные пустоты, которые заполняются большим количеством связующего материала; мелкодисперсные частицы образуют пустоты меньшего объема и равномерно распределяются в связующем. Следовательно, должна наблюдаться связь между размером частиц и максимальным наполнением композиционного материала. Однако полученные в настоящей работе данные (рис. 3) свидетельствуют об отсутствии такой корреляции. Поскольку размер частиц определялся методом лазерной дифракции, в котором предполагается, что частицы сферические, то возможны погрешности, связанные с отсутствием учета влияния морфологии на полученные результаты. Тем не менее существуют ограничения по максимальному размеру используемых частиц, продиктованные конкретными условиями эксплуатации термопаст. МТИ должен вытеснять воздух из шероховатостей поверхности. Заполнение пустот полимером не является эффективным из-за его низкой теплопроводности. Таким образом, в заполнении пустот должны принимать участие частицы наполнителя. Значит, для обеспечения плотного термического контакта их размер должен соответствовать классу шероховатости спариваемых поверхностей.

Исследования удельной поверхности и пористости наполнителя. Удельная поверхность порошкообразных материалов, вероятно, влияет на максимальное объемное содержание наполнителя в матрице, поскольку при свободной упаковке частиц (изолированные замкнутые включения) чем больше поверхность, тем больше нужно полимера, чтобы покрыть всю эту поверхность. Следовательно, будет меньше объемное содержание наполнителя, при котором сохраняется текучесть и

механические свойства композита, в том числе в связи с развитостью поверхности частиц наполнителя. Таким образом, грубодисперсные системы должны способствовать получению композиционных материалов с наибольшим содержанием наполнителя.

В то же время результаты измерения удельной поверхности исходных порошков (табл. 2) не позволяют проследить строгую корреляцию между удельной поверхностью и объемным содержанием наполнителя вследствие невозможности описания морфологических особенностей поверхности частиц единым математическим аппаратом. При оценке пористости исходных материалов наблюдается аналогичная картина, как и для удельной поверхности, — отсутствует общая тенденция для всех материалов. Однозначного комплексного влияния размера и удельной поверхности частиц также не было обнаружено. Но стоит отметить, что материалы с наибольшей объемной долей в термопасте обладают низкой удельной поверхностью ($<3.0 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористостью ($<0.003 \text{ см}^3/\text{г}$). Таким образом, оптимальные частицы материала наполнителя не должны обладать развитой поверхностью.

На основании исследования изотерм адсорбции—десорбции азота и образующихся петель гистерезиса, согласно классификации, принятой ИЮПАК [47], можно выделить несколько типов изотерм рассматриваемых материалов (рис. 4): III (SiC , SiO_2 , Al_2O_3 , BN , MgO , Ni , Al , алмаз), IV (Al_2O_3 технический) и V (графит, AlN , аморфный Al_2O_3). К I и II типам изотерм ни один из материалов наполнителей не относится.

Изотермы типа III характерны для макропористых материалов со слабым взаимодействием адсорбат—адсорбент. Явная петля гистерезиса наблюдается у AlN , аморфного Al_2O_3 (тип H2), графита, Al_2O_3 (H3) и технического Al_2O_3 (H4), отражающая протекание процесса капиллярной конденсации газа в мезопорах. Явление капиллярной конденсации связано с тем, что пары адсорбируемого газа конденсируются в порах образца при давлениях ниже давления насыщенного пара. По форме петли гистерезиса можно судить о виде пор в частицах порошкообразного материала. Так, для H1 характерны для пор между сферическими частицами близкого размера с однородной упаковкой, для H2 поры “бутылочной формы”, для H3 — щелевидные поры, образованные плоскими частицами, а для H4 — щелевидные поры, образованные микропорами.

В настоящей работе не обнаружено явного влияния характера и формы пор на максимальное объемное содержание частиц наполнителя в матрице ПДМС.

Исследования морфологии частиц наполнителя. На упаковку частиц в полимере оказывает влия-

Таблица 2. Физико-химические свойства материалов наполнителей и паст на их основе

Наполнитель	Массовое содержание, %	Объемное содержание, %	Средний размер частиц, мкм	λ , Вт/(м К)	Удельная поверхность, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм	Краевой угол смачивания, град
SiC	79.56	54.08	13.55	1.37	0.79	0.0015	2.990	12.851
AlN	77.34	50.41	9.03	1.09	2.03	0.0028	2.961	11.247
SiO ₂	73.26	50.09	22.12	0.93	0.9733	0.0013	5.137	7.987
Графит	63.86	43.48	85.22	2.85	2.70	0.0051	3.941	9.695
Al ₂ O ₃ технический	72.94	39.85	22.51	0.73	13.60	0.0132	3.845	11.637
Al ₂ O ₃	58.81	25.98	8.12	0.62	43.61	0.163	11.618	6.761
Cu	76.25	25.86	35.04	0.97	0.0237			15.505
BN	41.99	25.08	11.94	0.85	23.91	0.0509	8.514	10.081
MgO	52.88	23.34	1.08	0.6	17.04	0.037	2.995	10.638
Ni	73.20	22.94	25.62	0.80	8.25	0.00774	3.755	11.736
Al	37.02	18.58	24.72	1.20	4.32	0.0061	5.659	4.629
Алмаз	63.67	32.65	0.46	0.88	40.53	0.0825	8.143	5.667
Аморфный Al ₂ O ₃	46.80	18.97	88.84	0.65	196.95	0.1832	3.722	6.971

Примечание. $V_{\text{пор}}$ – объем пор, $D_{\text{пор}}$ – размер пор.

ние морфология частиц. Согласно снимкам, полученным на SEM (рис. 5), исходные порошки можно условно разделить на частицы:

- неправильной формы (SiC, SiO₂, Al₂O₃, MgO, BN),
- сферические (AlN, алмаз),
- хлопьеобразные (Al, графит),
- дендриты (Ni, Cu).

Материалы в композите с объемной долей частиц более 50% (AlN, SiC, SiO₂) относятся к первым двум группам. Именно сферические или приближенные к ним частицы позволяют создать максимально плотную и равномерную упаковку при получении композиционного материала, что позволяет их отнести к оптимальным для создания новых МТИ. Однако объемное содержание частиц алмаза также сферической формы не превышает 33 об. %, что может быть связано с развитостью их поверхности. Для подтверждения этой гипотезы построены зависимости удельной поверхности и пористости от объемного содержания частиц (рис. 6).

Как видно из рис. 7, для наиболее распространенных среди используемых наполнителей типов морфологии частиц (неправильной, осколкообразной формы) наблюдается обратная корреляция между максимальным объемным содержанием и удельной поверхностью частиц. Схожая зависимость присутствует и у сферических частиц и даже для значительно различающихся между со-

бой, полученных электролитическим способом дендритов меди и никеля.

Аналогичное соотношение наблюдается между пористостью и максимальным объемным содержанием порошкообразного наполнителя при разделении частиц на группы по морфологии. Справедливо предположить, что частицы различной морфологии образуют разные структуры при получении композиционного материала с различной плотностью упаковки, тем самым задавая объем образующихся между ними пустот. Исходя из этого, при схожей морфологии частиц для заполнения пространства между частицами необходим примерно одинаковый объем полимера, а дополнительную поправку на требуемое количество силикона (для связывания частиц в композиционный материал) вносит их удельная поверхность. Это приводит к обратной зависимости максимального объемного содержания частиц от удельной поверхности и пористости.

Исследования угла смачивания наполнителя. Исследование характеристик адгезии ПДМС к материалу наполнителя проведено на плотных образцах по величине угла смачивания. Краевой угол смачивания всех образцов значительно меньше 90°. Следовательно, обогащенная метильными группами жидкость очень хорошо смачивает все исследуемые поверхности (рис. 8). Явной корреляции между объемным содержанием и углом смачивания материалов (см. табл. 1) не наблюдается. Ни форма, ни размеры, ни удельная поверхность, ни пористость частиц не коррелируют с углом

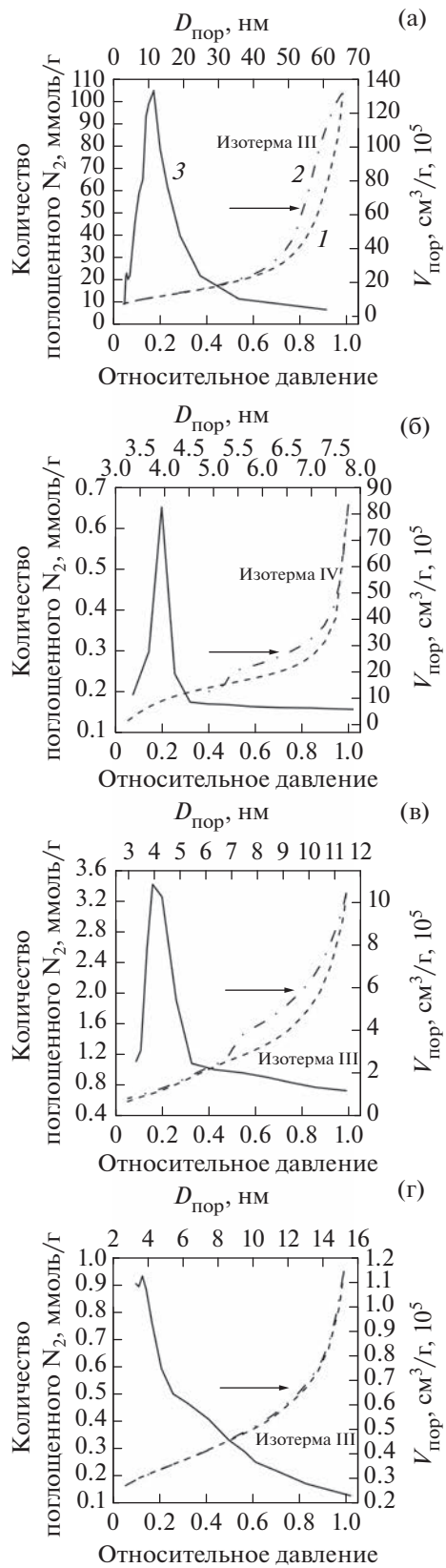


Рис. 4. Кривые адсорбции (1) и десорбции азота (2) для: (а) — Al_2O_3 ; (б) — технического Al_2O_3 ; (в) — графита; (г) — SiC ; 3 — диаметра пор от относительного давления; стрелки — гистерезис.

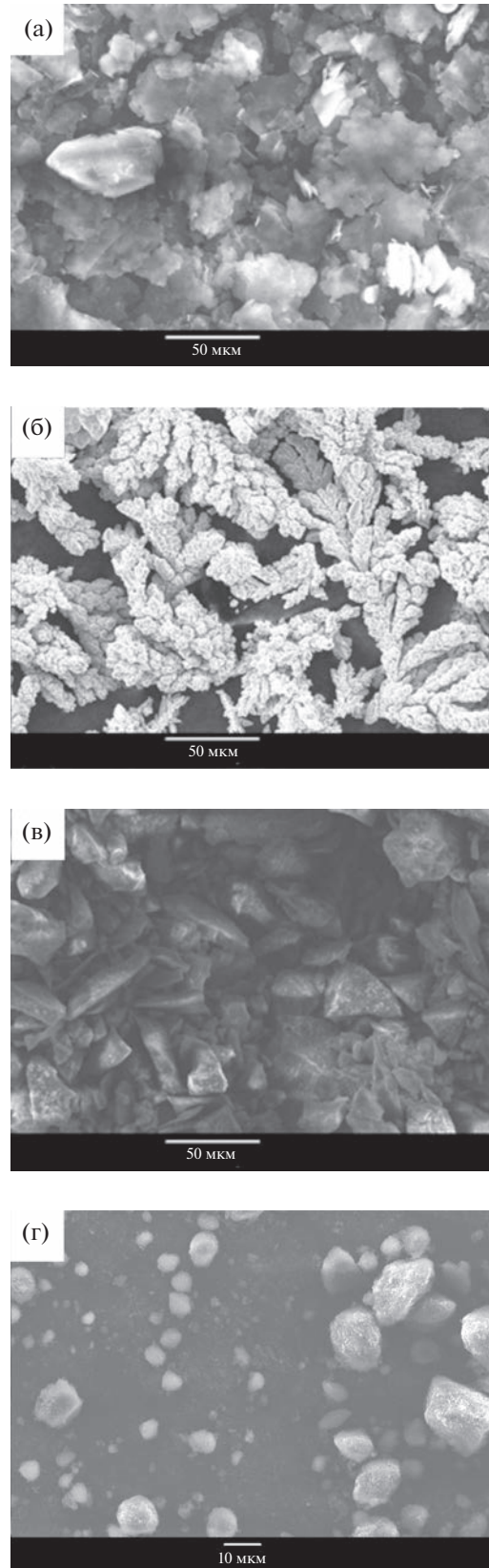


Рис. 5. Снимки со сканирующего электронного микроскопа частиц: (а) — Al, (б) — Cu, (в) — технического Al_2O_3 , (г) — алмаза.

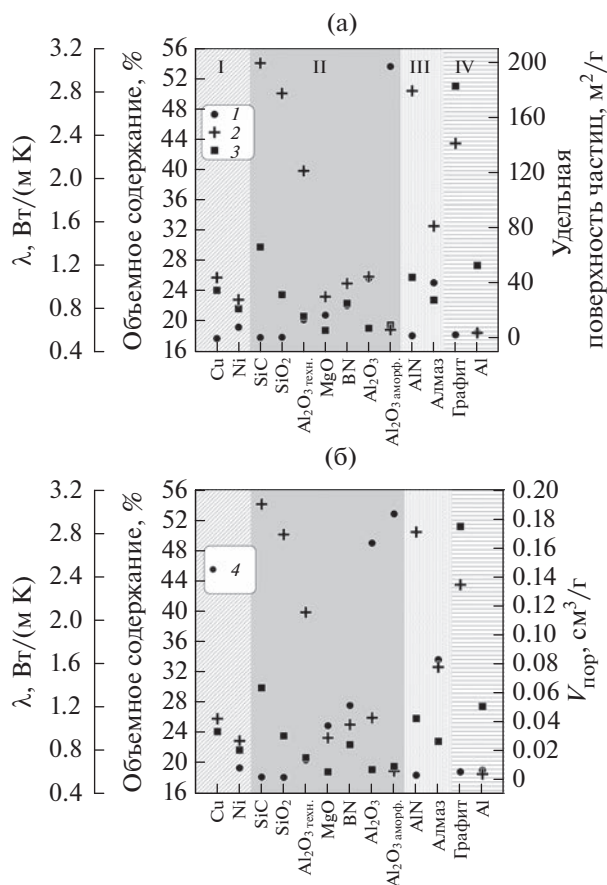


Рис. 6. Экспериментальные данные по взаимосвязи теплопроводности (1), объемного содержания наполнителя (2) и (а) удельной поверхности (3) или (б) объема пор (4) исследуемых материалов для различной морфологии частиц: I – дендриты, II – осколки, III – сферы, IV – хлопья.

смачивания, который в первую очередь определяется свойствами поверхностных слоев плотных материалов, а именно химическим и фазовым составом. Например, α - Al_2O_3 и аморфный Al_2O_3 показали схожие значения угла смачивания ($6.90^\circ \pm 0.15^\circ$), в то время как углы смачивания алмаза и графита различаются значительно (5.7° и 9.7° соответственно). Существенная разница наблюдается между углами смачивания для химически и технически чистых наполнителей из оксида алюминия ($\sim 6.7^\circ$ у α - Al_2O_3 и 11.7° у Al_2O_3). Это свидетельствует о том, что химическая чистота поверхности материала больше влияет на смачиваемость силиконовым маслом по сравнению с его кристаллической структурой. Дополнительная иллюстрация влияния химического состава поверхности на адгезию полимера к подложке проведена посредством обработки обезжиренной поверхности металлического алюминия ТЭОС. Такая обработка привела к снижению угла смачивания, что

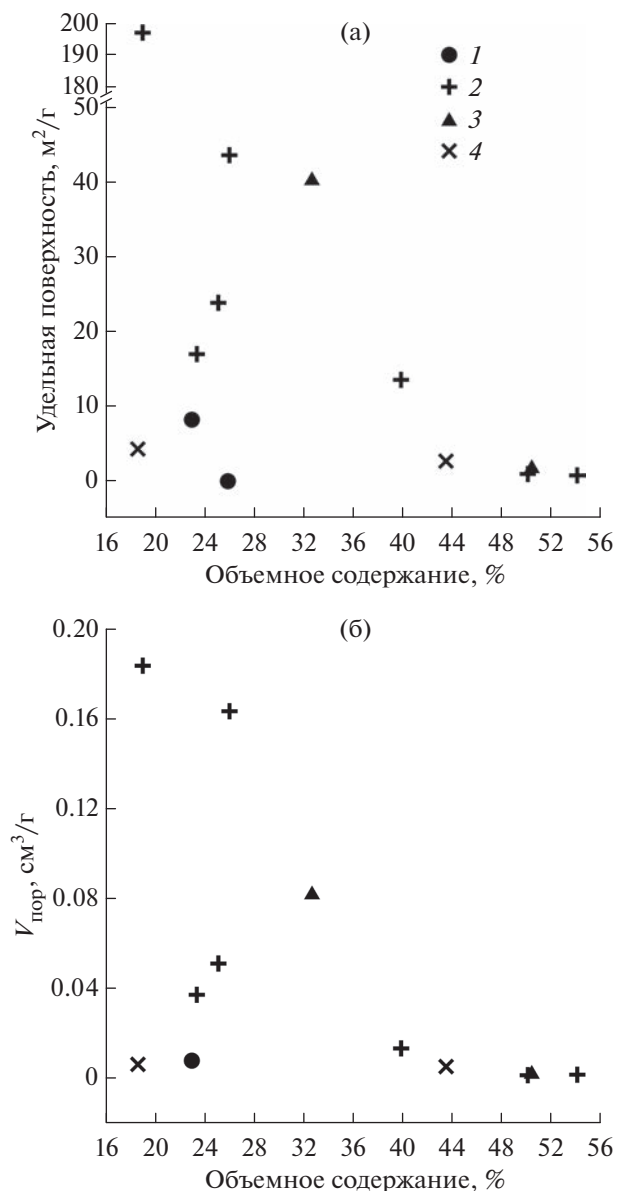


Рис. 7. Зависимости удельной поверхности от объемного содержания (а) и пористости (б) частиц наполнителя для различной морфологии частиц: 1 – дендриты, 2 – осколки, 3 – сферы, 4 – хлопья.

можно объяснить высоким сродством этильных групп на поверхности алюминия и метильных групп в полимере.

С целью установления влияния длины полимерной цепочки, а значит, и вязкости связующего на теплофизические свойства паст и краевой угол смачивания в настоящей работе использован ПДМС с различными значениями полимерного числа: 5, 100 и 1000. Исследованиями теплопроводности образцов из AlN –ПДМС и SiC –ПДМС не показали явной связи длины полимерной цепочки с максимальным объемным содержанием на-

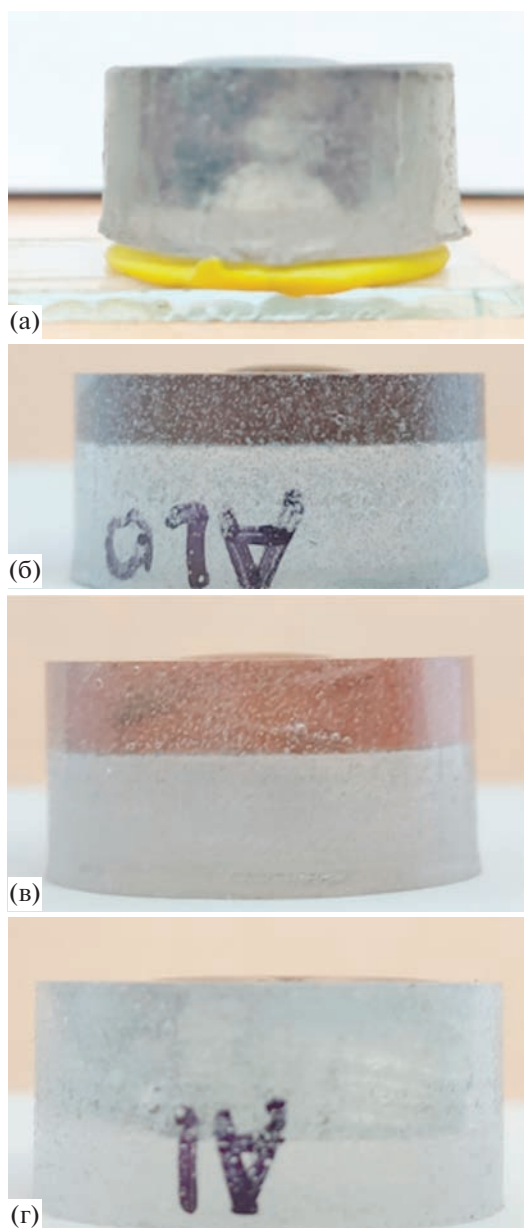


Рис. 8. Фото краевого угла смачивания ПДМС: (а) — карбида кремния; (б) — технического оксида алюминия; (в) — оксида кремния; (г) — алюминия, обработанного ТЭОС.

полнителя. Значения угла смачивания полимера с полимерной цепочкой различной длины лежат в пределах погрешности метода измерения.

Данные по всем исследованным свойствам наполнителей и композиционных материалов на их основе приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования влияния природы и физико-химических свойств частиц неорганиче-

ского наполнителя на свойства получаемых термопаст было установлено следующее.

1. Максимальное объемное содержание наполнителя вносит определяющий вклад в теплопроводность композиционных материалов.

2. Морфология и развитая поверхность (удельной поверхности или пористости) частиц совместно определяют максимальную объемную долю наполнителя в композиционном материале.

3. Для частиц с одинаковой морфологией порошкового наполнителя обнаружена закономерность: чем меньше удельная поверхность, тем выше их объемное содержание в композите, и наоборот.

4. ПДМС обладает высокой адгезией ко всем типам рассматриваемых материалов (угол смачивания менее 20°).

5. Химический состав поверхности оказывает значительное влияние на угол смачивания подложки ПДМС.

6. Обработка такими ПАВ, как ТЭОС, позволяет повысить адгезию ПДМС к поверхности частиц вследствие высокого сродства метильных и этильных групп.

7. Максимальное объемное содержание наполнителя в композиционном материале и его теплопроводность не зависят от длины полимерной цепи ПДМС.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно сформулировать требования к оптимальному материалу наполнителя:

- теплопроводность >80 Вт/(м К);
- морфология частиц сферическая или близкая к ней;
- минимальная удельная поверхность <3.0 м²/г и пористость <0.03 см³/г;
- размер частиц должен соответствовать классу шероховатости поверхности, на которой используется МТИ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 21-79-00123).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee G.W., Park M., Kim J., Lee J.I., Yoon H.G. Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Composites Filled with Hybrid Filler // *Compos. Part A Appl. Sci.* 2006. V. 37. № 5. P. 727.
2. Chen H., Ginzburg V.V., Yang J., Yang Y., Liu W., Huang Y., Du L., Chen B. Thermal Conductivity of Polymer-based Composites: Fundamentals and Applications // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 59. P. 41.
3. Zemlyanskaya A.P., Shishkin R.A., Kudyakova V.S., Yuferov Y.V., Zykov F.M. The Study of TIM Polymer Composite Materials Thermal Conductivity // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2174. № 1. P. 020191.
4. Ногин Д.А., Салов А.В., Шишкин Р.А., Елагин А.А., Баранов М.В., Бекетов А.Р., Кудякова В.С., Стоянов О.В. Теплопроводная паста с наноразмерным

- наполнителем для LED светильников повышенной мощности // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 16. С. 92.
5. Дрекседж П., Бекедаль П., Колпаков А. Применение термопасты в силовой электронике: практические аспекты. Основные положения // Силовая электроника. 2018. Т. 6. № 75. С. 50.
 6. Колпаков А. Возвращаемся к термопасте // Силовая электроника. 2015. Т. 3. № 54. С. 90.
 7. Елагин А.А., Шишкин Р.А., Баранов М.В., Бекетов А.Р., Стоянов О.В. Обзор теплопроводных материалов и термопаст на их основе // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 4. С. 132.
 8. Кудж С.А., Кондратенко В.С., Кадомкин В.В., Высоканов А.А. Анализ эффективности теплоотвода в тепловыделяющих устройствах при использовании различных термоинтерфейсов // Изв. вузов. Электроника. 2020. Т. 25. № 4. С. 347.
 9. Huang X., Jiang P. A Review of Dielectric Polymer Composites with High Thermal Conductivity // IEEE Electr. Insul. Mag. 2011. V. 27. № 4. P. 8.
 10. Jin Z., Liang F., Lu W., Dai J., Meng S., Lin Z. Effect of Particle Sizes of Nickel Powder on Thermal Conductivity of Epoxy Resin-Based Composites under Magnetic Alignment // Polymers. 2019. V. 11. № 12. P. 1990.
 11. Hong J.P., Yoon S.W., Hwang T., Oh J.S., Hong S.C., Lee Y., Nam J.D. High Thermal Conductivity Epoxy Composites with Bimodal Distribution of Aluminum Nitride and Boron Nitride Fillers // Thermochim. Acta. 2012. V. 537. P. 70.
 12. Xu Y., Chung D.D.L. Increasing the Thermal Conductivity of Boron Nitride and Aluminum Nitride Particle Epoxy-matrix Composites by Particle Surface Treatments // Compos. Interfaces. 2000. V. 7. № 4. P. 243.
 13. Liu Z., Huang J., Cao M., Jiang G., Hu J., Chen Q. Preparation of Binary Thermal Silicone Grease and Its Application in Battery Thermal Management // Mater. 2020. V. 13. № 21. P. 1.
 14. Huang Y., Ellingford C., Bowen C., McNally Y., Wu D., Wan C. Tailoring the Electrical and Thermal Conductivity of Multi-Component and Multi-Phase Polymer Composites // Int. Mater. Rev. 2020. V. 65. № 3. P. 129.
 15. Mehra N., Mu L., Ji T., Yang X., Kong J., Gu J., Zhu J. Thermal Transport in Polymeric Materials and Across Composite Interfaces // Appl. Mater. Today. 2018. V. 12. P. 92.
 16. Choi S., Kim J. Thermal Conductivity of Epoxy Composites with a Binary-Particle System of Aluminum Oxide and Aluminum Nitride Fillers // Compos. B: Eng. 2013. V. 51. P. 140.
 17. Agrawal A., Satapathy A. Thermal and Dielectric Behavior of Epoxy Composites Filled with Ceramic Micro Particulates // J. Compos. Mater. 2014. V. 48. № 30. P. 3755.
 18. Shishkin R.A., Zemlyanskaya A.P., Beketov A.R. High Performance Thermal Grease with Aluminum Nitride Filler and an Installation for Thermal Conductivity Investigation // Solid State Phenom. 2018. V. 284. P. 48.
 19. Yung K.C., Liem H. Enhanced Thermal Conductivity of Boron Nitride Epoxy-Matrix Composite Through Multi-Modal Particle Size Mixing // Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 6. P. 3587.
 20. Feng C.P., Yang L.Y., Yang J., Bai L., Bao R.Y., Liu Z.Y., Yang M.B., Lan H.B., Yang W. Recent Advances in Polymer-based Thermal Interface Materials for Thermal Management: A Mini-Review // Compos. Commun. 2020. V. 22. P. 100528.
 21. Swamy M.C.K., Satyanarayan. A Review of the Performance and Characterization of Conventional and Promising Thermal Interface Materials for Electronic Package Applications // J. Electron. Mater. 2019. V. 48. № 12. P. 7623.
 22. Wang T., Wang M., Fu L. et al. Enhanced Thermal Conductivity of Polyimide Composites with Boron Nitride Nanosheets // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 1557.
 23. Liang W., Ge X., Ge J., Li T., Zhao T., Chen X., Zhang M., Ji J., Pang X., Liu R. Three-dimensional Heterostructured Reduced Graphene Oxide-Hexagonal Boron Nitride-Stacking Material for Silicone Thermal Grease with Enhanced Thermally Conductive Properties // Nanomater. 2019. V. 9. № 7. P. 938.
 24. Czyzewski J., Rybak A., Gaska K., Sekula R., Kapusta C. Modelling of Effective Thermal Conductivity of Composites Filled with Core-Shell Fillers // Mater. 2020. V. 13. № 23. P. 1.
 25. He X., Wang Y. Synergistic Effects on the Enhancement of Thermal Conductive Properties of Thermal Greases // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 27. P. 47726.
 26. Han Z., Fina A. Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites: A Review // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. № 7. P. 914.
 27. Kang H., Kim H.J., Park S.H., Yang J.H., Huh S. A Study on the Thermal Properties of Thermal Grease with Copper Nanopowders // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 842. № 1.
 28. Yu S., Lee J.W., Han T.H., Park C., Kwon Y., Hong S.M., Koo C.M. Copper Shell Networks in Polymer Composites for Efficient Thermal Conduction // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 22. P. 11618.
 29. Kang H., Kim H., An J., Choi S., Yang J., Jeong H., Huh S. Thermal Conductivity Characterization of Thermal Grease Containing Copper Nanopowder // Mater. 2020. V. 13. № 8. P. 1893.
 30. Yoo Y., Lee H.L., Ha S.M., Jeon B.K., Won H.C., Lee S.G. Effect of Graphite and Carbon Fiber Contents on the Morphology and Properties of Thermally Conductive Composites Based on Polyamide 6 // Polym. Int. 2014. V. 63. № 1. P. 151.
 31. Zhou T., Wang X., Cheng P., Wang T., Xiong D., Wang X. Improving the Thermal Conductivity of Epoxy Resin by the Addition of a Mixture of Graphite Nanoplatelets and Silicon Carbide Microparticles // EXPRESS Polym. Lett. 2013. V. 7. № 7. P. 585.
 32. Fu H., Li M., Wang H., Chen Y., Yan C., Lin C.T., Jiang N., Yu J. Graphene as a Nanofiller for Enhancing the Tribological Properties and Thermal Conductivity of Base Grease // RSC Adv. 2019. V. 9. № 72. P. 42481.
 33. Chen C., He Y., Liu C.Q., Xie H.Q., Yu W. Comprehensive Excellent Performance for Silicone-Based Thermal Interface Materials Through the Synergistic Effect between Graphene and Spherical Alumina // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2020. V. 31. № 6. P. 4642.
 34. Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Систематизация данных по физико-химическим свойствам и применению углеродных наноструктур // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 869.
 35. Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Теплофизические свойства полимерного композита на основе углеродных многостенных нанотру-

- бок, полученных методом электроспиннинга // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 513.
36. Хвесюк В.И., Скрябин А.С. Теплопроводность наноструктур // ТВТ. 2017. Т. 55. № 3. С. 447.
37. Козлов Г.В., Долбин И.В. Вязкость расплава нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Аналогия с полимерным раствором // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 472.
38. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Структурная модель вязкости расплавов полимерных нанокompозитов: углеродные нанотрубки как макромолекулярные клубки // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 306.
39. Shishkin R.A. Investigation of Thermal Greases with Hybrid Fillers and Its Operational Bench Test // J. Electron. Mater. 2022. V. 51. № 3. P. 1189.
40. Li X.Y., Zhao X.L., Guo X.Y., Shao Z.M., Ai M.X. New Theoretical Equation for Effective Thermal Conductivity of Two-Phase Composite Materials // Mater. Sci. Technol. 2013. V. 28. № 5. P. 620.
41. Okamoto S., Ishida H. A New Theoretical Equation for Thermal Conductivity of Two-Phase Systems // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1689.
42. Angle J.P., Wang Z., Dames C., Mecartney M.L. Comparison of Two-Phase Thermal Conductivity Models with Experiments on Dilute Ceramic Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 9. P. 2935.
43. Yu W., Yin L., Zhao J., Xia L., Chen L. Exceptionally High Thermal Conductivity of Thermal Grease: Synergistic Effects of Graphene and Alumina // Int. J. Therm. Sci. 2015. V. 91. P. 76.
44. Эпов М.И., Терехов В.И., Низовцев М.И., Шурина Э.Л., Иткина Н.Б., Уколов Е.С. Эффективная теплопроводность дисперсных материалов с контрастными включениями // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 48.
45. Elagin A.A., Shishkin R.A., Baranov M.V., Bekerov A.R. Aluminum Nitride. Preparation Methods (Review) // Refract. Ind. Ceram. 2013 V. 53. № 6. P. 395.
46. Vadivelu M.A., Kumar C.R., Joshi G.M. Polymer Composites for Thermal Management: a Review // Composite Interfaces. 2016. V. 23. № 9. P. 847.
47. Alatham Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // Materials. 2012. V. 12. № 5. P. 2874.

УДК 537.312.6

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СПЛАВА $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$

© 2023 г. Н. В. Волкова*, В. В. Чистяков, Е. И. Патраков, С. М. Емельянова

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия***E-mail: nvolkova@imp.uran.ru*

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 10.06.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Исследованы структура и электросопротивление сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$. При комнатной температуре сплав $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ упорядочен в кубическую структуру $L2_1$, характерную для сплавов Гейслера. Во всей области температур от 77 до 1100 К наблюдаются большая величина удельного электросопротивления и отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Проводимость подчиняется закону Мотта $T^{-1/4}$ с добавкой металлического вклада. Особенности, наблюдаемые на кривой температурной зависимости электросопротивления, позволяют предположить, что в данном сплаве характерный для ферромагнитных нестехиометрических сплавов Гейслера фазовый переход между кубической аустенитной фазой и мартенситной с более низкой симметрией происходит при необычно высокой температуре.

DOI: 10.31857/S0040364423020205

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время представляют интерес исследования многофункциональных материалов, обладающих набором управляемых физических характеристик. К таким адаптивным материалам, в которых наблюдается существенное изменение одного и более свойств под воздействием температуры, магнитного поля или давления, относятся сплавы Гейслера, которые могут обладать эффектом памяти формы и большим магнетокалорическим эффектом. При работе с подобными сплавами возможно путем варьирования химического состава образцов получить требуемые функциональные свойства. Известно [1], что ферромагнитные сплавы Гейслера на основе Ni–Mn претерпевают фазовый переход первого рода между низкотемпературной мартенситной и высокотемпературной аустенитной фазами, который сопровождается резким изменением намагниченности и электросопротивления. Для сплавов семейства Ni–Mn–In данный метамагнитноструктурный переход имеет место в довольно широком интервале составов. В сплавах $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) данный переход наблюдается в районе комнатной температуры. Увеличение концентрации Mn приводит к понижению характерных температур начала и конца аустенитно-мартенситных превращений [2]. На существующих фазовых диаграммах сплавов Ni–Mn–In уменьшение концентрации In приводит к повышению температуры данного перехода [1, 3]. Цель настоящей работы — выяснить, реализуется ли данная тенденция для сплава с содержанием In менее 10 ат. %. Исследо-

вание структуры и электросопротивления данного сплава представляет интерес с точки зрения поисков сплавов Гейслера, обладающих определенными функциональными свойствами, зависящими от состава и термообработки, для дальнейшего использования в качестве сплава с памятью формы или возможного материала рабочего тела магнитных холодильников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ выплавлены и трижды переплавлены в дуговой печи в атмосфере аргона. Первоначальная навеска имела концентрацию компонентов $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{45}\text{In}_{11}$. Анализ химического состава образца, проведенный с помощью электронного сканирующего микроскопа, показал, что в разных точках поверхности состав образца соответствует формуле $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$. Из полученного слитка вырезаны образцы электроискровым методом. Термообработка с целью гомогенизации двух образцов проводилась при температуре 1100 К в течение 72 ч в атмосфере аргона в запаянных кварцевых ампулах. Затем одна ампула медленно охлаждалась в печи со скоростью 100 К/ч, другая ампула закалялась в воде. Образец, который охлаждался в печи, полностью превратился в порошок. В ампуле, которая закалялась в воде, были обнаружены и порошок, и небольшой монокристаллический образец неправильной формы. На данном образце проводились измерения электросопротивления, объем для вычисления удельного электросопротивления не определялся. Третий образец гомогенизировался в кварцевой трубке в

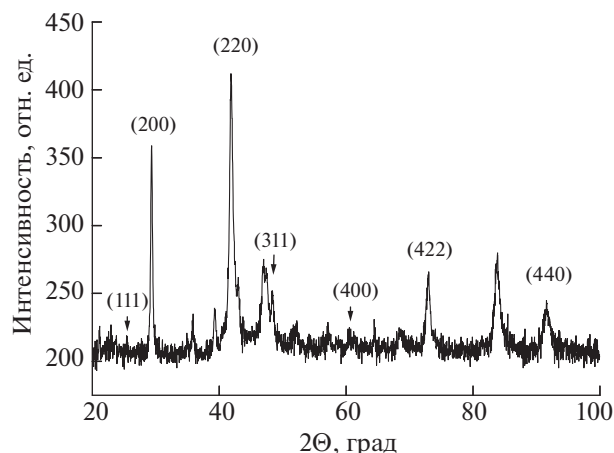


Рис. 1. Дифрактограмма образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$.

атмосфере гелия при температуре 1100 К в течение 96 ч.

Запаянная с одного конца кварцевая трубка имеет объем значительно больше, чем ампула, крышка снабжена приборами контроля за давлением инертного газа. Массивный образец заворачивался в титановую фольгу. Проводилась термообработка в виде термоциклирования (10 циклов) с нагревом до 1100 К за время порядка 10 ч и последующим охлаждением до комнатной температуры около 11 ч. По окончании проведена закалка в воде. Образец остался монолитным. Из данного образца изготовлены порошок для проведения рентгеноструктурных исследований и образцы для измерения удельного электросопротивления. В процессе изготовления порошка обнаружилось, что образец необычно пластичен в отличие от большинства сплавов близкого состава, которые отличаются хрупкостью. Измерения электросопротивления проводились стандартным четырехконтактным методом при постоянном коммутируемом токе 25 мА в режиме нагрева и последующего охлаждения в диапазонах температур ниже комнатной (от 80 до 340 К) и выше комнатной (от 290 до 1100 К).

Анализ химического состава сплава проводился с помощью электронного сканирующего микроскопа с автоэмиссионным катодом FEI Inspect F и приставкой GENESIS Spectrum (Inspect F, FEI Company) со спектрометром EDAX.

Структура сплава исследована отделом рентгеноструктурного анализа ЦКП ИФМ УрО РАН с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения “Empyrean” (производство PANalytical) в медном фильтрованном излучении методом сканирования с шагом 0.02° при комнатной температуре в диапазоне углов от 20° до 100° . Первичная обработка и расчет параметров проведены с помощью программного комплекса HighScore Plus 4.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ химического состава образца до термообработки и после, проведенный с помощью электронного сканирующего микроскопа, показал, что химический состав образца существенно не изменился. Электронная микроскопия разных точек и участков поверхности образцов показала, что образцы достаточно однородны.

На рис. 1 приведена дифрактограмма образца $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$. Часть наблюдаемых дифракционных пиков относится к $L2_1$ -фазе Ni_2MnIn , занимающей почти 50% объема образца. Кроме того, более 40% объема образца занимает фаза NiIn , также присутствует более 5% чистого In . Образцы сплавов $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_1$ ($x = 0, 1, 2$), исследованные в работе [2], также являются неоднородными. Подобная структура наблюдалась у сплавов Ni-Mn-In в работе [4]. В [5] утверждается, что при комнатной температуре в исходном состоянии структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_1$ двухфазная, состоящая из $L2_1$ -фазы и мартенсита.

Температурная зависимость электросопротивления в приведенных координатах при температурах выше комнатной для образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч и закаленного в воде, приведена на рис. 2. На рисунках направление нагрева и последующего охлаждения обозначено стрелками. Во всей области температур наблюдаются отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и гистерезис. На кривой температурной зависимости электросопротивления можно заметить две особенности при температурах примерно 650 и 920 К. При данных температурах наклон кривой меняется. Эти особенности точно воспроизводятся при повторном нагреве и охлаждении, как и величина электросопротивления. В районе комнатных температур не наблюдается структурного фазового перехода первого рода, свойственного подобным сплавам нестехиометрического состава $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_1$ ($x = 0, 1, 2$) [2]. Такой неравномерный рост проводимости с ростом температуры отмечался в [6, 7] в квазикристаллах. От поликристаллов их отличают аперриодическая структура и отсутствие дальнего порядка. В данных системах, состоящих из типичных металлов, существует механизм снижения исходной металлической проводимости. Экспериментальная кривая $\sigma(T)$ описывается [7] законом Мотта с добавкой σ_0 , учитывающей металлический вклад и не зависящей от температуры, которая является подгоночным параметром

$$\sigma(T) = \sigma_0 + A \exp(-B/T^{1/4}), \quad (1)$$

где A — константа, связанная с электрон-фононным взаимодействием; B — параметр, характеризующий энергию активации.

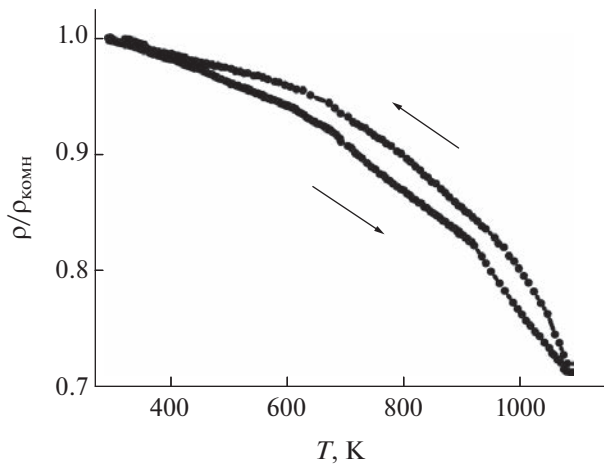


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления в приведенных координатах от 290 до 1100 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч при 1100 К и закаленного в воде.

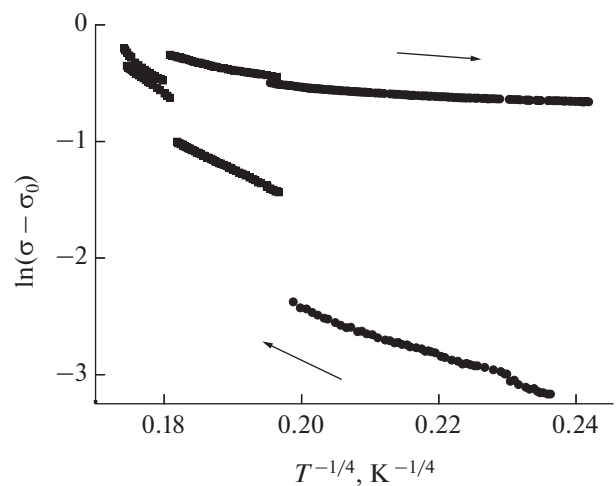


Рис. 3. Аппроксимация кривой температурной зависимости проводимости от 290 до 1100 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч при 1100 К и закаленного в воде.

Проводимость квазикристаллов рассматривается как сумма металлического вклада, который не зависит от температуры, и полупроводникового с отрицательным ТКС, связанного с термически активированными носителями заряда. В работе [7] показано, что в разных интервалах температур проводимость описывается формулой (1) с использованием разных величин σ_0 . Квазикристалл рассматривается в данном случае как система с несколькими энергиями термической активации носителей. Источником полупроводникового вклада в проводимость могут быть двухуровневые электронные ловушки – системы с широким распределением энергий расщепления уровней. “Кристаллохимическая” модель электронной структуры предполагает суперпозицию двух типов спектра без гибридизации: непрерывного – в виде зоны проводимости с широкой псевдощелью – и дискретного – в виде “гребня Дирака” дважды расщепленных локальных уровней.

Сходство кривых температурной зависимости электросопротивления квазикристаллов (рис. 7, 8 в [7]) с полученными в данной работе позволяет предположить, что подобный механизм может наблюдаться в исследуемом сплаве. На рис. 3 приведены результаты аппроксимации кривой температурной зависимости проводимости, полученной по рис. 2, от 290 до 1100 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч при температуре 1100 К и закаленного в воде, в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0) - T^{-1/4}$. С помощью подбора параметра σ_0 в данных координатах удастся достичь лучшей линейаризации, чем в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0) - T^{-1}$. Проводимость данного образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, описываемая законом Мотта по формуле (1) с использованием трех значений подго-

точного параметра σ_0 для разных интервалов температур, представлена отрезками на рис. 3 как при нагревании до 1100 К, так и при последующем охлаждении.

На рис. 4 приведена температурная зависимость удельного электросопротивления при температурах от 80 до 340 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, подвергнутого упорядочивающему отжигу в атмосфере гелия при температуре 1100 К в течение 96 ч. Измерения проводились при охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого азота, последующем нагреве до 340 К и естественном охлаждении до исходной комнатной температуры. Видно, что во всей области температур наблюдается отрицательный ТКС. Гистерезис практически отсутствует. Небольшое отклонение значений удельного электросопротивления в начале измерений, вероятно, связано с более высокой скоростью охлаждения на данном участке. Какие-либо особенности в данном интервале температур отсутствуют. Обращает на себя внимание большая ($\sim 10^3$ мкОм см) величина удельного электросопротивления. Измеренное удельное электросопротивление близких по составу сплавов Ni–Mn–In в работах [2, 8] ниже примерно на порядок. Предположение о том, что причиной высокого электросопротивления может быть пористость образца после термообработки, не подтверждается данными электронной микроскопии. Удельный вес образца, отожженного в течение 96 ч, равен 7.56 г/см^3 , в то время как теоретическая плотность сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ составляет 7.97 г/см^3 .

Результаты измерений удельного электросопротивления при высоких температурах приведены на рис. 5. Отрицательный ТКС и гистерезис

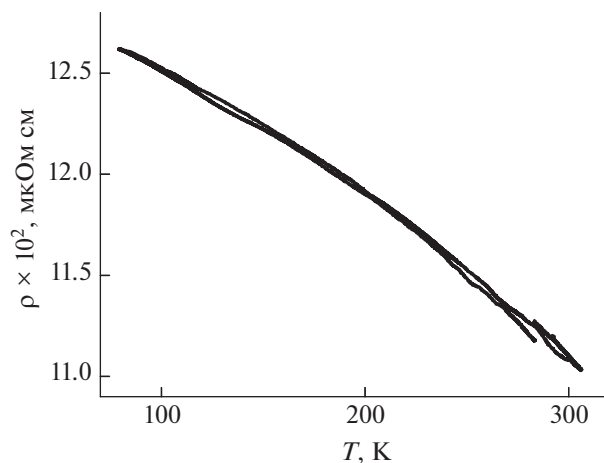


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления от 80 до 340 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного при 1100 К в течение 96 ч.

наблюдаются во всей области температур. Особенности, напоминающие структурный фазовый переход первого рода, заметны не вблизи комнатной температуры, а при необычно высоких температурах. Температуры начала и конца аустенитного и мартенситного превращений, определенные методом пересечения касательных: $A_s = 936$, $A_f = 957$, $M_s = 1006$, $M_f = 987$ К. Фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$, где $y = 10-16.5$, из работы [1] позволяет предположить подобное поведение температур фазовых переходов при понижении концентрации In в сплаве. Видно, что, как и для сплава $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ в [8], дополнительная термообработка существенно меняет вид температурной зависимости электросопротивления. В то же время обращает на себя внимание близость наблюдаемых перегибов на температурной зависимости электросопротивления на рис. 5 к температурам, при которых изменяется наклон кривой на рис. 2. Возможно, это связано с наличием двухуровневых электронных ловушек, и особенности зависимости $\rho(T)$ обусловлены термической активацией носителей аналогично рассмотренной в работе [7].

При незначительном уменьшении концентрации In поведение температурной зависимости электросопротивления сплавов Гейслера существенно изменяется, что видно из сравнения результатов работ [2, 8] и представленных в данной работе. В [9] показано, что уменьшение концентрации In в сплавах Ni–Mn–In ведет к возрастанию суммарного магнитного момента. Магнитное состояние мартенсита Ni–Mn–In может рассматриваться как система с конкурирующими обменными взаимодействиями, которые определяются расстояниями между атомами Mn. В данном диапазоне концентраций могут преобладать антиферромагнитные взаимодействия между маг-

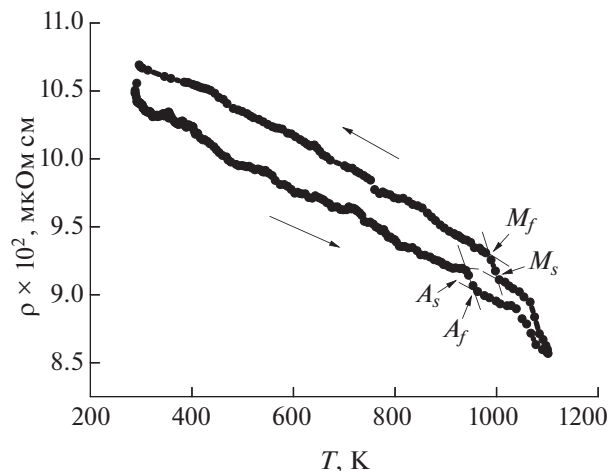


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления от 290 до 1100 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного при 1100 К в течение 96 ч.

нитными моментами Mn. Результаты расчетов электронной плотности состояний сплавов Гейслера на основе Ni–Mn [10–12] демонстрируют наличие минимума или псевдощели вблизи поверхности Ферми. Подтвердить предположение о появлении щели вблизи уровня Ферми в данном сплаве вследствие наличия ближнего антиферромагнитного порядка могли бы исследования оптических свойств.

Тот факт, что отрицательный ТКС наблюдается во всем интервале температур до 1100 К, позволяет предположить, что он будет сохраняться в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ и выше температуры плавления, как в работе [6]. Тогда можно заключить, что наличие дальнего порядка не является определяющим в данном сплаве. Возможно, в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ при повышении температуры имеет место переход от парамагнитного аустенита к парамагнитному мартенситу, как на диаграмме в [1]. Для дальнейшего изучения данного сплава должны быть проведены исследования магнитных свойств при высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплав $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ упорядочен в $L2_1$ -структуру, типичную для сплавов Гейслера на основе Ni–Mn. Для сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ во всей исследованной области температур от 77 до 1100 К наблюдается отрицательный ТКС. Величина удельного электросопротивления больше $\sim 10^3$ мΩ см. Температурная зависимость проводимости образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч при температуре 1100 К и закаленного в воде, описывается законом Мотта по формуле (1) с использованием различных значений подгоночного параметра σ_0 для разных интервалов температур.

Впервые обнаружилась возможность исследовать сплавы Гейслера по аналогии с квазикристаллами — веществами, лишенными периодической трансляции решетки. Поведение температурной зависимости электросопротивления образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного при температуре 1100 К в течение 96 ч, позволяет предположить, что характерный для ферромагнитных нестехиометрических сплавов Гейслера фазовый переход между кубической аустенитной фазой и мартенситной с более низкой симметрией наблюдается у данного сплава при температурах выше 950 К. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что снижение концентрации In в сплавах Ni—Mn—In может привести к повышению температур фазового перехода первого рода. Подобная тенденция наблюдалась в работах [13, 14].

Авторы выражают благодарность В.В. Марченкову за предоставленные образцы, В.С. Гавику за проведенные рентгеноструктурные исследования, А.Ф. Прекулу за помощь с отжигом образцов и полезное обсуждение.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (тема “Спин” № 122021000036-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K. Magnetic and Martensitic Transformations of NiMnX ($X = \text{In, Sn, Sb}$) Ferromagnetic Shape Memory Alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4358.
2. Emelyanova S.M., Marchenkov V.V., Belozeroва K.A., Patrakov E.I., Wang R.L., Xiao H.B., Yang C.P., Weber H.W., Sauerzopf F., Kaletina Yu.V. Structure, Electrical and Magnetic Properties of $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) Based Heusler Alloys // *Solid State Phenomena*. 2015. V. 233–234. P. 233.
3. Acet M., Mañosa L., Planes A. Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys // *Handb. Magn. Mater.* 2011. V. 19. P. 231.
4. Грунин А.И., Лятун И.И., Еришов П.А., Родионова В.В., Гойхман А.Ю. Оптимизация технологий формирования тонких пленок сплава Гейслера Ni—Mn—In методом импульсного лазерного осаждения // *Вестн. БФУ*. 2014. № 4. С. 18.
5. Kaletina Yu.V., Greishova E.D., Kaletina A.Yu., Frolova H.Yu., Pilyugin V.P. Структура и свойства сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после интенсивной пластической деформации // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 2. С. 183.
6. Грушевский К.И., Упоров С.А., Сидоров В.Е., Прекул А.Ф. Магнитная восприимчивость, электросопротивление и плотность сплава $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ при высоких температурах // *TBT*. 2010. Т. 48. № 3. С. 356.
7. Прекул А.Ф., Шеголихина Н.И. О модифицированном законе ($T^{-1/4}$) Мотта в проводимости квазикристаллов // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 11. С. 1119.
8. Кокорин В.В., Коледов В.В., Шавров В.Г., Коноплюк С.М., Трояновский Д.А., Маширов А.В., Алиев А.М. Фазовый наклеп в ферромагнитном сплаве с памятью формы Ni—Mn—In // *Металлофиз. новейшие технол.* 2013. Т. 35. № 9. С. 1295.
9. Tan C.L., Huang Y.W., Tian X.H., Jiang J.X., Cai W. Origin of Magnetic Properties and Martensitic Transformation of Ni—Mn—In Magnetic Shape Memory Alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 132402.
10. Baia J., Liua D., Guc J., Shia Sh., Lianga X., Yana H., Zhang Yu., Esling C., Zhao X., Zuo L. First-principle Investigations of Martensitic Transformation and Magnetic Properties in $\text{Ni}_{24}\text{Mn}_{17-x}\text{In}_7\text{Cu}_x$ ($x = 0-5$) Alloys // *JMMM*. 2020. V. 516. P. 167363.
11. Zagrebin M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Investigation of Magnetic Properties of Ni—Mn—Ga Heusler Alloys with the Help of *ab initio* Calculations // *Вестн. Челяб. гос. ун-та*. 2011. № 38(253). С. 22.
12. Singh V., Roekeghem A., Panda S.K., Majumdar S., Mingo N., Dasgupta I. Magnetic Order and Lattice Instabilities in $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ Heusler based Magnetic Shape-Memory Alloys // *arXiv:1811.04221 [cond-mat.str-el]*
13. Krenke T., Acet M., Wassermann E.F. Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic States of Ni—Mn—In Alloys // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 174413.
14. Pathak A.K., Khan M., Dubenko I., Stadler S., Ali N. Large Magnetic Entropy Change in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ Heusler Alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. № 26. P. 262504.

УДК 536.71

КРИТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНОЙ СМЕСИ

© 2023 г. М. Ю. Беляков*

*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия***E-mail: belyakov@ogri.ru*

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

В работе рассмотрено поведение бинарной смеси в окрестности критической точки жидкость–пар. Показано, что зависимость давления от плотности вдоль критической изотермы, предсказываемая в рамках существующей теории критических явлений, не согласуется с формой пограничных линий. Проведен анализ проблемы на основе уравнения состояния многокомпонентной околокритической смеси, адаптированного для описания теплофизических свойств бинарной смеси. Предложен способ устранения отмеченной проблемы, состоящий в наложении дополнительного условия на коэффициент уравнения состояния. Рассмотрено, к каким следствиям приводит наложение подобного условия.

DOI: 10.31857/S0040364423020023

ВВЕДЕНИЕ

Для многих технологических и научных приложений от атомной энергетики [1] до фундаментальных вопросов астрофизики [2] требуется знание фазового поведения и теплофизических свойств разнообразных физических систем. В данной работе рассматриваются диаграммы фазовых равновесий жидких систем. При пересечении линии равновесия происходит фазовый переход, т.е. появляется либо исчезает новая фаза (или фазы). Если состав новой фазы совпадает с исходным составом, переход называется конгруэнтным. Примерами таких переходов являются фазовые превращения жидкость–пар в однокомпонентных молекулярных системах: H_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 и т.п. Для смесей более характерны неконгруэнтные переходы, при которых составы исходных и конечных фаз различаются. В этой связи интересным объектом исследований является критическая точка, особенность которой состоит в том, что при ее пересечении всегда происходит конгруэнтный переход.

Хорошо известно, что вблизи критической точки свойства жидкости существенно меняются вследствие сильных флуктуаций параметра порядка (плотности чистого вещества или состава жидкой смеси). Учет влияния этих флуктуаций привел к созданию флуктуационной теории фазовых переходов [3–5]. Первоначально теория была построена для чистых веществ. Позднее теория была обобщена на бинарные смеси на основе так называемой гипотезы изоморфизма. Флуктуационная теория фазовых переходов основана на общих физических принципах, поэтому ее ре-

зультаты применимы для различных конденсированных систем, включая кулоновские жидкости и жидкие металлы [6, 7]. Существующие подходы к построению уравнений состояния и описанию свойств различных физических систем сильно различаются. В данной работе исследование ограничено молекулярными растворами, в которых не происходит химических реакций. Другими словами, рассматриваются жидкости, термодинамическое состояние которых характеризуется температурой, давлением и одним (однокомпонентная жидкость) или двумя (бинарная смесь) химическими потенциалами компонентов.

Для подобных систем в рамках флуктуационной теории предложены различные варианты околокритических уравнений состояния однокомпонентных жидкостей и бинарных смесей [8–10]. Для чистых веществ уравнения позволили уточнить положение критических точек и описать экспериментально наблюдаемое поведение различных термодинамических характеристик в околокритической области. Разработка изоморфных моделей бинарных смесей в основном была направлена на описание диаграмм фазовых равновесий. Параметры изоморфных моделей были определены для значительного количества жидких систем. В применении к конкретным смесям эти модели дают близкие результаты. Заметим, что рассчитанные диаграммы бинарных смесей качественно согласуются с результатами “среднеполевых” подходов, основанных на кубических и многоконстантных уравнениях состояния [11, 12]. Разумеется, флуктуационные и среднеполевые модели существенно различаются в предсказаниях околокритическо-

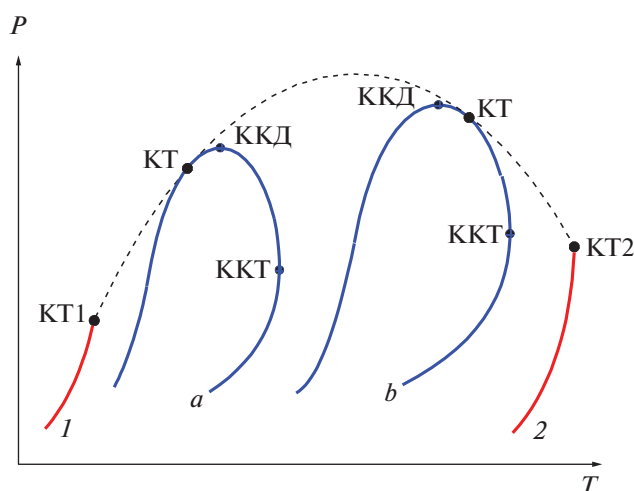


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной смеси первого типа в переменных давление–температура: красные кривые — линии равновесия жидкость–пар компонентов 1 и 2; пунктир — линия критических точек; линии *a* и *b* ограничивают области двухфазного состояния для различных концентраций компонентов смеси; точки ККД и ККТ — максимальные давление и температура, при которых существует двухфазное равновесие при заданной концентрации смеси; КТ — критическая точка.

го поведения термодинамических характеристик однокомпонентных жидкостей и бинарных смесей. В частности, изоморфные модели предсказывают, что некоторые характеристики бинарных смесей могут иметь расходящиеся аномалии в окрестности критической точки, тогда как в рамках среднеполых уравнений состояния эти величины должны быть конечны.

К настоящему времени флуктуационная теория критических явлений однокомпонентных жидкостей и бинарных смесей считается построенной. В окрестности критической точки чистого вещества эта теория корректно описывает экспериментально наблюдаемые особенности поведения термодинамических величин. Для бинарных систем построенные модели воспроизводят диаграммы фазовых равновесий околоскритических жидкостей. Однако оказывается, что предсказываемые теорией критические аномалии некоторых термодинамических характеристик смеси не согласуются с формой фазовых диаграмм.

Главная проблема связана с поведением коэффициента изотермической сжимаемости $\beta_{T,x} = -\rho^{-1}(\partial\rho/\partial P)_{T,x}$, где ρ , x — плотность и концентрация смеси; P , T — давление и температура. Как следует из флуктуационной теории, в окрестности критической точки бинарной смеси данная величина расходится [13–15]. Это означает, что производная давления по плотности вдоль изотермы должна обращаться в нуль в критической

точке $(\partial P/\partial \rho)_{T,x}^{(c)} = 0$. Такое поведение имеет место для однокомпонентных жидкостей. При этом критическая точка совпадает с максимумом на кривой фазовых равновесий в P – ρ -координатах. Для бинарной смеси критическая плотность отличается от плотности в точке максимального давления на пограничной линии смеси. Вследствие этого возникает противоречие между предсказываемым флуктуационной теорией поведением критической изотермы и формой фазовых диаграмм.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И КРИТИЧЕСКАЯ ИЗОТЕРМА БИНАРНОЙ СМЕСИ

В данной работе рассматриваются равновесные молекулярные системы. Основная схема классификации бинарных смесей по типам их фазовых диаграмм представлена в работе [16]. Рис. 1 демонстрирует общий вид диаграммы в координатах P – T для смесей первого типа. Это очень распространенный тип бинарных смесей. К таким системам относятся, например, многие смеси углеводородов: метан–этан и т.п. Критические точки чистых компонентов 1 и 2 соединены непрерывной линией критических точек смеси. Критическая линия и линии сосуществования чистых компонентов ограничивают область, в которой возможно равновесие жидкость–пар.

Линии *a* и *b* ограничивают области двухфазных равновесий для заданных концентраций смеси. Каждая пограничная линия имеет три особые точки. Кроме критической точки КТ, на ней есть точки максимального давления ККД и максимальной температуры ККТ, при которых возможно двухфазное состояние. Критическая линия смеси является огибающей множества пограничных линий. При этом критическая точка смеси с определенным составом может располагаться как слева от ККД *a*, так и между точками ККД и ККТ *b*.

На рис. 2 схематически представлены пограничные линии бинарной смеси в переменных P – T и P – ρ . Пограничная линия бинарной смеси в P – ρ -координатах похожа на кривую сосуществования однокомпонентных жидкостей, однако критическая точка смеси не совпадает с точкой максимального давления и может находиться при плотностях больше *a* или меньше *b* плотности $\rho_{\text{ККД}}$.

На рис. 3 показано поведение критической изотермы с нулевой производной в точке перехода, если критическая плотность ρ_c больше плотности в точке максимального давления (критическая точка в положении *a* на рис. 2). Пограничные линии делят проекции фазового пространства на области однофазных состояний и двухфазных равновесий жидкость–пар. Поведение изотермы в координатах P – T согласуется с поведением в координатах P – ρ , и наклоны пограничных линий позволяют критической изотерме пройти через точку перехода.

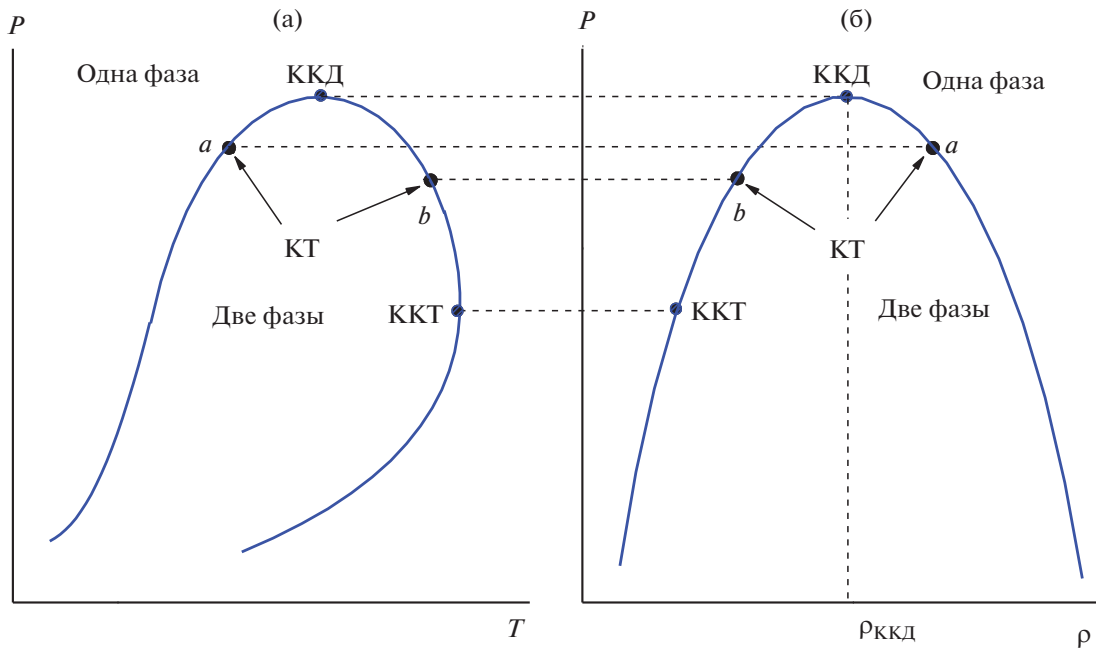


Рис. 2. Соответствие между пограничными линиями бинарной смеси на P - T - (а) и P - ρ -плоскостях (б): кривые ограничивают области двухфазного состояния при заданной концентрации компонентов смеси; точки ККД и ККТ – максимальные давление и температура, при которых существует двухфазное равновесие; КТ – возможные положения критической точки.

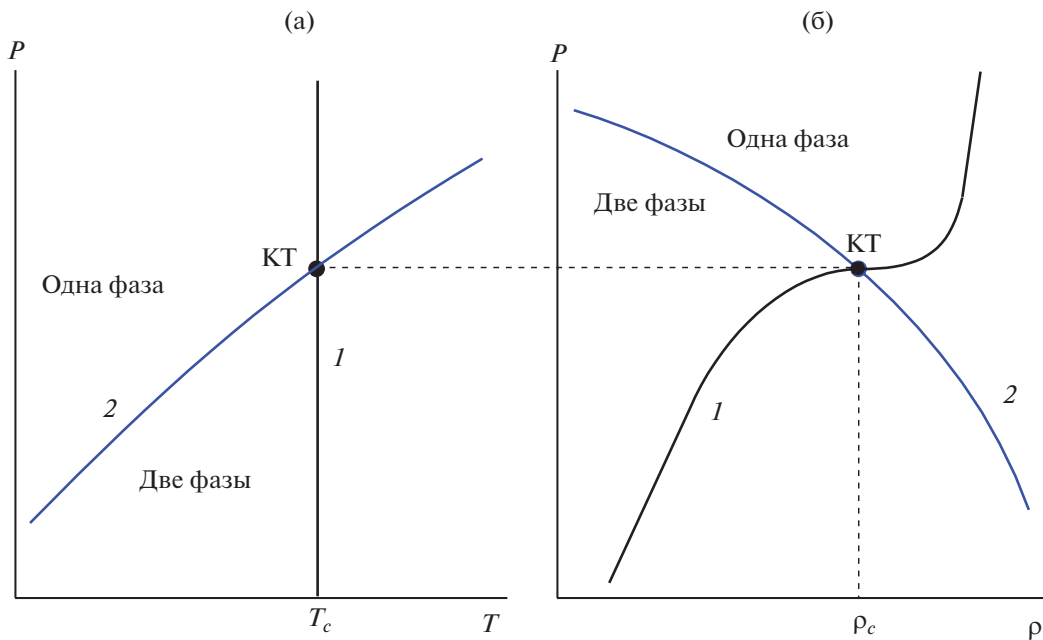


Рис. 3. Качественное поведение критической изотермы бинарной смеси (I) при наличии нулевой производной в точке перехода КТ, если $\rho_c > \rho_{\text{ККД}}$; 2 – пограничные линии в P - T - (а) и P - ρ -координатах (б).

Если критическая плотность ρ_c меньше плотности в точке максимального давления $\rho_{\text{ККД}}$, что соответствует расположению b на рис. 2, наклоны пограничных линий в координатах P - T и P - ρ

изменяются. В этом случае имеет место ситуация, показанная на рис. 4. При наличии нулевой производной в точке перехода критическая изотерма пересекает P - ρ пограничную линию в точках C_1 ,

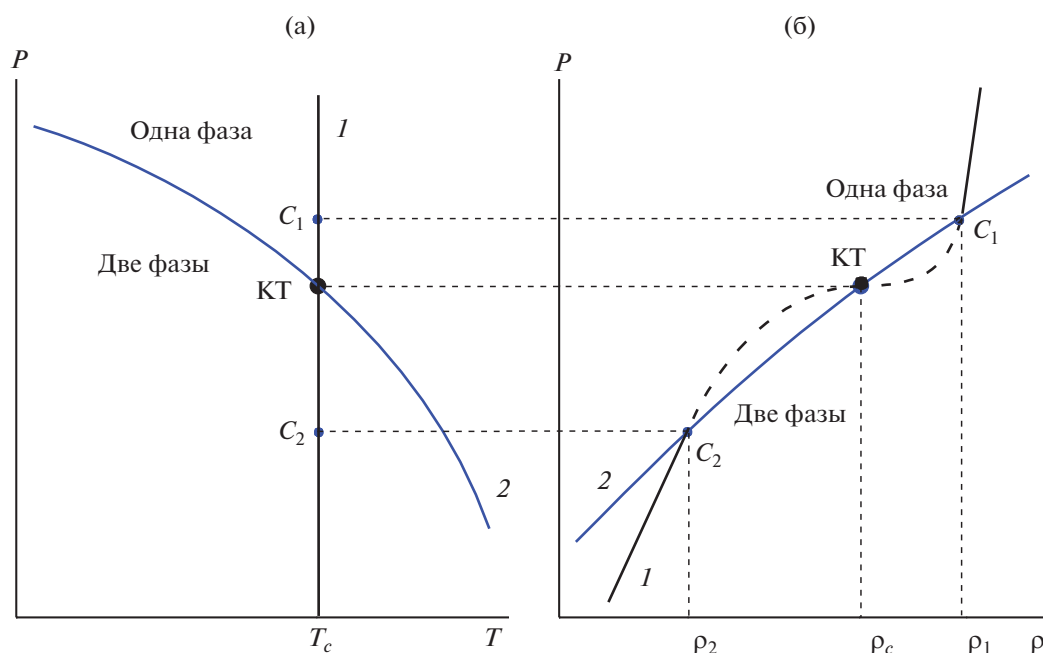


Рис. 4. Поведение критической изотермы (1) с нулевой производной в точке перехода КТ, если $\rho_c < \rho_{\text{ККД}}$, 2 — пограничные линии смеси в P – T - (а) и P – ρ -координатах (б).

C_2 и КТ. Такое поведение изотермы противоречит однозначности состояния термодинамической системы. Например, как следует из рисунка, участок изотермы между точками C_1 и КТ на P – T -плоскости относится к однофазной области, тогда как в P – ρ -координатах на этом участке система должна находиться в двухфазном состоянии. Аналогичное противоречие возникает на участке между точками C_2 и КТ. Таким образом, при условии $\rho_c < \rho_{\text{ККД}}$ предсказываемое теорией поведение критической изотермы не согласуется с формой пограничных линий бинарной смеси. Данное несоответствие может быть устранено одним из двух способов: или следует признать, что флуктуационная теория дает нефизические результаты и необходима коррекция теории, или проблема связана с существующими представлениями о форме пограничных линий в окрестности критической точки бинарной смеси и эти представления надо изменить.

Заметим, что описанная проблема не возникает, если в точке фазового перехода выполняется условие

$$(\partial P / \partial \rho)_{T,x} \geq (\partial P / \partial \rho)_{\text{пл}}. \quad (1)$$

Здесь и далее индекс ПЛ означает производную вдоль пограничной линии. Появление на критической изотерме бинарной смеси особенности, нарушающей условие (1), является следствием исключительно флуктуационной теории. Например, среднеполевые уравнения состояния не воспроизводят правильно околокритическое поведение

жидкости. Вследствие этого проблема не возникает, поскольку в среднеполевых уравнениях изотермическая сжимаемость смеси в критической точке остается конечной, и в точке фазового перехода условие (1) выполняется. По этой же причине проблема не возникает в термодинамических системах с числом компонент больше двух. Экспериментальное исследование обозначенной проблемы затруднено, так как область, где она проявляется, оказывается очень узкой. В частности, для системы метан–этан это происходит при плотностях $\rho_{1,2} / \rho_c - 1 < 10^{-5}$.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Чтобы проанализировать описанную ситуацию, используем предложенный ранее общий подход [17–19]. Подход не связан с гипотезой изоморфизма критических явлений, которая обычно использовалась для построения различных моделей околокритических бинарных смесей. В отличие от изоморфных моделей данный метод позволяет построить общее уравнение состояния жидкой системы с произвольным составом в окрестности ее критической точки жидкость–пар. Применительно к околокритической бинарной смеси уравнение состояния может быть записано в виде

$$\begin{aligned}
\Delta\bar{\mu}_1 &= c_1 (c_{P\varphi_1} \Delta\bar{P} + c_{P\varphi_2} \varphi_2) + \\
&+ c_{1h_1} h_1 + c_{1h_2} h_2 + c_{1h_3} h_3 + \dots, \\
\Delta\bar{\mu}_2 &= c_2 (c_{P\varphi_1} \Delta\bar{P} + c_{P\varphi_2} \varphi_2) + \\
&+ c_{2h_1} h_1 + c_{2h_2} h_2 + c_{2h_3} h_3 + \dots, \\
\tau &= c_\tau (c_{P\varphi_1} \Delta\bar{P} + c_{P\varphi_2} \varphi_2) + c_{\tau h_1} h_1 + c_{\tau h_2} h_2 + c_{\tau h_3} h_3 + \dots, \\
\Delta\bar{P} &= (c_{P\varphi_1} \Delta\bar{P} + c_{P\varphi_2} \varphi_2) + c_{Ph_1} h_1 + c_{Ph_2} h_2 + c_{Ph_3} h_3 + \dots, \\
\Delta\bar{P} &= c_{P\varphi_1} \varphi_1 + c_{P\varphi_2} \varphi_2 + c_{Ph_1} h_1 + c_{Ph_2} h_2 + c_{Ph_3} h_3 + \dots, \\
\Delta\bar{s} &= c_{s\varphi_1} \Delta\bar{P} + c_{s\varphi_2} \varphi_2 + c_{sh_1} h_1 + c_{sh_2} h_2 + c_{sh_3} h_3 + \dots,
\end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta\bar{P} = (P - P_c)/(\rho_c RT_c)$ – безразмерное отклонение давления от критического значения; R – универсальная газовая постоянная; ρ_c , T_c – критическая плотность и критическая температура смеси; $\Delta\bar{s} = (s - s_c)/(\rho_c R)$ – безразмерная энтропия единицы объема; $\Delta\bar{P} = (\rho/\rho_c) - 1$ – приведенная молярная плотность; $\tau = (T/T_c) - 1$ – приведенная температура; $\Delta\bar{\mu}_j = (\mu_j - \mu_{jc})/(RT_c)$ – приведенные химические потенциалы компонентов.

В выражениях (2) уравнение состояния представлено как набор разложений термодинамических величин по параметрам базовой модельной системы, на которой основана флуктуационная теория фазовых переходов [5, 20]. Базовая модель характеризуется тремя интенсивными величинами (полями): h_1 , h_2 и h_3 . Поля h_1 и h_2 рассматриваются как независимые переменные, а поле h_3 является плотностью термодинамического потенциала. Для потенциала h_3 справедливо дифференциальное соотношение $dh_3 = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2$, где φ_1 и φ_2 – плотности, сопряженные полям h_1 и h_2 . Коэффициенты разложений c_x в выражениях (2) не универсальны. Они зависят от концентрации смеси и индивидуальны для конкретной жидкости. Из уравнений (2) видно, что термодинамические поля зависят от плотностей ρ и φ_2 в виде их линейной комбинации $c_{P\varphi_1} \Delta\bar{P} + c_{P\varphi_2} \varphi_2$. Как отмечено в работе [18], данная особенность связана с количеством переменных в бинарной системе. Вследствие этого, для бинарной смеси некоторые термодинамические характеристики могут расходиться в критической точке, тогда как в многокомпонентной системе все критические аномалии конечны.

Для анализа возникающей проблемы уравнение состояния (2) выбрано не случайно. Оно существенно проще изоморфных моделей и позволяет рассчитывать различные термодинамические характеристики бинарных жидкостей. При этом в узкой окрестности критической точки уравнение состояния (2) полностью согласуется с флуктуационной теорией околкритической бинарной смеси. В частности, уравнение правильно воспроизводит все хорошо известные теоретические аномалии термодинамических величин для смеси с постоянным составом [13–15].

Рассмотрим, например, поведение коэффициента изотермической сжимаемости $\beta_{T,x}$ вблизи критической точки. Используя выражения (2), можно определить сингулярное поведение данной величины:

$$\begin{aligned}
\beta_{T,x} &= \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{1}{\rho RT_c} \left(\frac{\partial \Delta\bar{P}}{\partial \Delta\bar{P}} \right)_{\tau,x} = \\
&= \frac{1}{\rho RT_c} \left(\frac{c_{\tau c_{P\varphi_2}} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots}{c_{P\varphi_1} (c_{\tau h_2} - c_{\tau c_{Ph_2}}) + \dots} \right). \quad (3)
\end{aligned}$$

Здесь верхние индексы соответствуют однофазной (1) и двухфазной (2) области, причем $\chi_2^{(1)} = \chi_2 - \chi_{12}^2/\chi_1$, а $\chi_2^{(2)} = \chi_2$. Величины $\chi_1 = (\partial\varphi_1/\partial h_1)_{h_2} \propto r^{-\gamma}$, $\chi_{12} = (\partial\varphi_1/\partial h_2)_{h_1} = (\partial\varphi_2/\partial h_1)_{h_2} \propto r^{\beta-1}$ и $\chi_2 = (\partial\varphi_2/\partial h_2)_{h_1} \propto r^{-\alpha}$ определяют обобщенные восприимчивости базовой модели. Для околкритических жидких систем удобно использовать параметризацию переменных с помощью линейной модели [21], где параметр r представляет собой обобщенное расстояние до критической точки. В соответствии с общей теорией фазовых переходов, жидкости относятся к классу универсальности трехмерной модели Изинга. Для данного класса универсальности критические показатели имеют значения $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta = 1.24$ [22]. Поскольку показатель α мал, восприимчивость χ_2 имеет “слабую” расходимость. Таким образом, выражение (3) предсказывает слабую расходимость коэффициента $\beta_{T,x}$. Это утверждение полностью согласуется с известным результатом для околкритической бинарной смеси [13–15]. Заметим, что слабая расходимость наблюдается в очень узкой окрестности критической точки, которая плохо доступна эксперименту. Вместе с тем наличие расходимости коэффициента изотермической сжимаемости является качественной особенностью, которая имеет место вдоль любого термодинамического пути.

Утверждение о поведении изотермической сжимаемости смеси следует из флуктуационной теории. Для производной вдоль изотермы из выражения (3) следует, что

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,x} &= RT_c \left(\frac{\partial \Delta\bar{P}}{\partial \Delta\bar{P}} \right)_{\tau,x} = \\
&= RT_c \left(\frac{c_{P\varphi_1} (c_{\tau h_2} - c_{\tau c_{Ph_2}}) + \dots}{c_{\tau c_{P\varphi_2}} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots} \right). \quad (4)
\end{aligned}$$

Таким образом, производная $(\partial P/\partial \rho)_{T,x}$ пропорциональна $1/\chi_2^{(1,2)} \propto r^\alpha$ и обращается в нуль в критической точке бинарной смеси $(\partial P/\partial \rho)_{T,x}^{(c)} = 0$. Кроме того, из уравнения состояния (2) нетрудно получить выражения для пограничных линий околкритической смеси в координатах P – T и P – ρ :

$$\Delta \bar{P} = \frac{1}{c_\tau} \tau + \dots, \quad \Delta \bar{P} = c_{P\varphi_1} \Delta \bar{p} + \dots \quad (5)$$

Вид пограничных линий зависит от знаков коэффициентов c_τ и $c_{P\varphi_1}$. Если $c_\tau < 0$, а $c_{P\varphi_1} > 0$, то возникает ситуация, представленная на рис. 4. Значит, из уравнения состояния бинарной смеси (2) возникает проблема несоответствия поведения критической изотермы и формы пограничной линии в P – p -координатах.

Простейший анализ показывает два варианта устранения проблемы. Например, можно предположить, что производная вдоль пограничной линии смеси зануляется в критической точке: $(\partial P / \partial p)_{\text{пл}}^{(c)} = 0$. Как видно из выражений (5), подобная особенность возможна при условии $c_{P\varphi_1} = 0$. Однако из выражений (3) и (4) следует, что наложение такого условия меняет аномалию коэффициента сжимаемости и поведение критической изотермы. Кроме того, данное предположение расходится с существующими представлениями о форме фазовых диаграмм бинарных систем [16, 23].

Более естественным является условие, чтобы коэффициент перед расходящейся восприимчивостью $\chi_2^{(1,2)}$ в выражении (3) обращался в нуль. Действительно, если

$$c_{P\varphi_2} = 0, \quad (6)$$

то коэффициент изотермической сжимаемости $\beta_{T,x}$ в критической точке оказывается конечным, а производная вдоль критической изотермы не обращается в нуль в точке фазового перехода.

Заметим, что вследствие условия (6) изменяются предсказания о критическом поведении термодинамических характеристик. Так, используя уравнения (2), для изохорной теплоемкости $C_{p,x}$ и изобарной теплоемкости $C_{P,x}$ получаем

$$\begin{aligned} C_{p,x} &\propto \left(\frac{\partial \Delta \bar{s}}{\partial \tau} \right)_{\Delta \bar{p},x} = \frac{c_{s\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{sh_2} + \dots}{c_\tau c_{P\varphi_2} \chi_2^{(1,2)} + c_{\tau h_2} + \dots}, \\ C_{P,x} &\propto \left(\frac{\partial \Delta \bar{s}}{\partial \tau} \right)_{\Delta \bar{P},x} = \\ &= \frac{(c_{s\varphi_2} c_{P\varphi_1} - c_{P\varphi_2} c_{s\varphi_1}) \chi_2^{(1,2)} + (c_{P\varphi_1} c_{sh_2} - c_{s\varphi_1} c_{Ph_2}) + \dots}{c_{P\varphi_1} (c_{\tau h_2} - c_\tau c_{Ph_2}) + \dots}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из выражений (7) следует, что в критической точке величина $C_{p,x}$ является конечной, а $C_{P,x}$ расходится. Этот результат согласуется с имеющимися предсказаниями флуктуационной теории о поведении теплоемкостей [13–15]. Однако если выполняется условие (6), то изохорная теплоемкость приобретает расходимость в критической точке

$$C_{p,x} \propto \frac{c_{s\varphi_2}}{c_{\tau h_2}} \chi_2^{(1,2)} \propto r^{-\alpha}, \quad \text{тогда как изобарная теплоемкость сохраняет прежнюю аномалию } C_{P,x} \propto$$

$\propto \frac{c_{s\varphi_2}}{(c_{\tau h_2} - c_\tau c_{Ph_2})} \chi_2^{(1,2)} \propto r^{-\alpha}$. Такое поведение изохорной теплоемкости не противоречит эксперименту. Более того, наличие расходимости может улучшить описание экспериментальных данных [14, 15, 24]. Отметим, что, как следует из выражений (7), если в дополнение к условию (6) выполняется условие

$$c_{s\varphi_2} = 0, \quad (8)$$

то обе теплоемкости $C_{p,x}$ и $C_{P,x}$ в критической точке становятся конечными величинами.

Подробное обсуждение вида критического поведения термодинамических величин бинарной смеси требует тщательного анализа имеющихся данных измерений, что выходит за рамки работы. Цель данной работы состоит в том, чтобы обозначить наличие проблемы в описании околоскритической бинарной смеси и предложить способ ее устранения. Заметим только, что статус условий (6) и (8) различается. Наложение условия (6) устраняет дефект в теории критических явлений бинарных смесей. Это необходимая коррекция уравнения состояния околоскритической бинарной смеси. Условие (8) не является необходимым, но влияет на поведение теплоемкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности поведения околоскритической бинарной смеси, предсказываемые флуктуационной теорией фазовых переходов. В соответствии с теорией производная $(\partial P / \partial p)_{T,x}$ вдоль изотермы должна обращаться в нуль в критической точке жидкость–пар. Показано, что такое поведение изотермы не согласуется с формой P – p пограничной линии бинарной смеси, если критическая плотность меньше плотности в точке максимального давления.

Данное противоречие рассмотрено с помощью уравнения состояния околоскритической смеси (2). Для устранения противоречия на коэффициенты уравнения состояния может быть наложено условие (6). Это условие не влияет на общий вид фазовых диаграмм бинарной смеси, но приводит к изменению формы уравнения состояния. Вследствие этого предсказываемые критические аномалии некоторых термодинамических характеристик бинарной смеси изменяются. В частности, изохорная теплоемкость $C_{p,x}$ в критической точке становится расходящейся величиной, тогда как изобарная теплоемкость $C_{P,x}$ сохраняет прежнюю аномалию. Подобное поведение не противоречит данным эксперимента, хотя аккуратное сравнение требует дополнительного исследования. Заметим, что в рамках подобного исследования необходимо рассмотреть возможность наложения условия (8) в уравнении состояния (2).

Отметим также, что проблема, связанная с поведением критической изотермы, не является единственной. Еще одна проблема относится к поведению критической изохоры. Как следует из уравнений (2), производная вдоль критической изохоры $(\partial P / \partial T)_{p,x}^{(c)}$ в точке фазового перехода совпадает с производной $(\partial P / \partial T)_{пл}^{(c)}$ вдоль пограничной линии. Если критическая точка на P – T диаграмме находится между точками максимального давления и максимальной температуры, в точке перехода имеет место условие $(\partial P / \partial T)_{p,x}^{(c)} = (\partial P / \partial T)_{пл}^{(c)} < 0$. Значит, для бинарной смеси в узкой окрестности критической точки на изохоре рост температуры должен сопровождаться снижением давления. Эта особенность критической изохоры отмечалась ранее в работе [17]. Хотя подобное поведение не запрещено существующей теорией, оно не наблюдалось экспериментально. Существенно, что данная проблема также устраняется наложением условия (6).

Таким образом, в работе обозначен дефект флуктуационной теории фазовых переходов околокритических бинарных смесей и предложен способ его устранения. Показано, что при описании двухкомпонентных смесей в теории возникает проблема, связанная с занулением производной $(\partial P / \partial \rho)_{T,x}$ в критической точке жидкость–пар. Учитывая общность теории, описанная проблема должна проявляться для аналогичных систем, например в ионных растворах. Возможные корреляции с другими физическими системами требуют дополнительных исследований. Такие исследования представляют собой самостоятельные задачи, которые выходят за рамки данной публикации.

Работа поддержана в рамках программы финансирования РАН НИИР FMME-2022-0008 (№ 122022800364-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М. и др. Исследования неконгруэнтного испарения в продуктах высокотемпературного нагрева диоксида урана // Изв. РАН. Сер. Энергетика. 2011. № 5. С. 115.
2. Hempel M., Dexheimer V., Schramm S., Iosilevskiy I. Non-congruence of the Nuclear Liquid-gas and the Deconfinement Phase Transitions // Phys. Rev. C. 2013. V. 88. P. 014906.
3. Fisher M.E. Scaling, Universality and Renormalization Group Theory // Critical Phenomena Lecture Notes in Physics / Ed. Hahne F.J.W. V. 186. Berlin: Springer, 1982. P. 139.
4. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 296 с.
5. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.
6. Levelt Sengers J.M.H., Harvey A.H., Wiegand S. Ionic Fluids near Critical Points and at High Temperatures // Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 5(II). P. 805.
7. Stroev N., Iosilevskiy I., The Simplest Model for Non-congruent Fluid-fluid Phase Transition in Coulomb Systems // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 653. P. 012078.
8. Moldover M.R., Rainwater J.C. Interfacial Tension and Vapor-liquid Equilibria in the Critical Region of Mixtures // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 7772.
9. Anisimov M.A., Kiselev S.B. Universal Crossover Approach to Description of Thermodynamic Properties of Fluids and Fluid Mixtures // Soviet Technology Reviews: Section B. Thermal Physics Reviews / Eds. Sheindlin A.E., Fortov V.E. V. 3. Harwood Acad. Publ., 1992. 121 p.
10. Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. Crossover Parametric Equation of State for Ising-like Systems // Phys. Rev. E. 2001. V. 64(19). P. 026125.
11. Economou I.G. Cubic and Generalized van der Waals Equations of State // Applied Thermodynamics of Fluids. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 53.
12. Lemmon E.W., Span R. Multi-parameter Equations of State for Pure Fluids and Mixtures // Applied Thermodynamics of Fluids. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 394.
13. Saam W.F. Thermodynamics of Binary Systems near the Liquid-gas Critical Point // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1461.
14. Анисимов М.А. Исследование критических явлений в жидкостях // УФН. 1974. Т. 114(2). С. 249.
15. Sengers Y.V., Levelt Sengers J.M.H. Thermodynamic Behavior of Fluids near the Critical Point // Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 37. P. 189.
16. Van Konynenberg P.H., Scott R.L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures // Philos. Trans. R. Soc. London. 1980. V. 298. P. 495.
17. Беляков М.Ю., Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Куликов В.Д. Термодинамические свойства многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость–пар // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. С. 351.
18. Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Muratov A.R., Voronov V.P. Crossover Equation of State of a Multi-component Fluid Mixture in the Vicinity of Liquid-vapor Critical Points // Chem. Phys. 2018. V. 513. P. 149.
19. Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Muratov A.R., Sharipov A.F. Thermodynamic Properties of a Model Hydrocarbon Ternary Mixture in the Vicinity of Critical Point: Measurements and Modeling with Crossover Equation of State // Fluid Phase Equil. 2020. V. 518. P. 112630.
20. Phase Transitions and Critical Phenomena / Eds. Domb C., Green M.S. V. 6. N.Y.: Academic, 1976. P. 575.
21. Hohenberg P.C., Barmatz M. Gravity Effects near Gas-liquid Critical Point // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 289.
22. Liu A.J., Fisher M.E. The Three-dimensional Ising Model Revised Numerically // Phys. A. 1989. V. 156. P. 35.
23. Rainwater J.C. Asymptotic Expansions for Constant-composition Dew-bubble Curves near the Critical Locus // Int. J. Thermophys. 1989. V. 10. P. 357.
24. Brown G.R., Meyer H. Study of the Specific Heat of a He₃–He₄ Mixture near its Gas-liquid Critical Point // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 1578.

УДК 536.71

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В ГИББСОВСКОЙ СИСТЕМЕ

© 2023 г. В. В. Рязанов*

*Институт ядерных исследований Национальной академии наук Украины, Киев, Украина***E-mail: vryazan19@gmail.com*

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В рамках гиббсовской статистической теории рассмотрен вопрос распределения размеров частиц, образующих статистическую систему, и моментов этого распределения. Распределение для размеров частиц и моменты этой величины определяются из вероятностных соображений. Размер частиц зависит от взаимодействий в системе, фактора сжимаемости, числа взаимодействующих частиц, объема системы. Полученные соотношения для среднего размера частиц подставляются в выражения для собственного объема частиц в уравнениях состояния, записанных при помощи теории исключенного объема для различных выражений фактора исключения. Полученные таким образом уравнения состояния могут рассматриваться как детализация уравнения состояния для плотных систем, переход на более высокий уровень описания.

DOI: 10.31857/S0040364423010076

ВВЕДЕНИЕ

Уравнение состояния и термодинамические свойства веществ важны в самых различных приложениях. Известно большое число уравнений состояния, в основном эмпирических. Строгий вывод такого рода соотношений из статистической физики в научной литературе не так распространен. Уравнение состояния связывает между собой параметры состояния вещества (температура, давление, плотность, химический состав и пр.). Реальные уравнения состояний реальных веществ могут быть крайне сложными. Уравнение состояния системы не может быть выведено из термодинамики. Оно должно быть взято со стороны (из эксперимента или из модели, созданной в рамках статистической физики). По поводу моделей статистической физики в [1] сказано, что “основная трудность последовательного теоретического расчета уравнения состояния вещества методами статистической физики заключается в необходимости корректного учета сложного по структуре межчастичного взаимодействия...”. В настоящей работе эта задача является основной. Сделаны предположения о парности и аддитивности взаимодействия и использована концепция исключенного объема, конечности размеров частиц, оказавшаяся очень успешной в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Существенным параметром статистической модели служит размер частиц (например, [2–4]). В многочисленных задачах спектроскопии, физической химии, в моделях конденсированного состояния и т.д. возникают вопросы, связанные с

определением конечного размера частиц, образующих исследуемую систему. Так, проблема учета конечного объема частиц в связи с исследованием уравнения состояния ядерной материи обсуждалась в [5]. Эффекты исключенного объема (объема, недоступного для центров частиц из-за наличия собственного конечного объема частиц) оказываются важными в исследованиях многокомпонентного адронного газа [6]. Размер частиц очень важен в уравнении состояния. Так, размер частиц играет решающую роль в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса.

В [7] получено уравнение состояния газов, представляющее собой свернутую форму вириального уравнения состояния, выраженную через экспоненциальные функции вириальных коэффициентов. Вириальные коэффициенты можно связать с размером частиц. В [8] показано, что некоторые термодинамические соотношения, вытекающие из уравнения Ван-дер-Ваальса (зависимость от размера частиц в котором существенна), могут быть применены к реальным веществам и модельным системам, описываемым совершенно другими уравнениями состояния.

Связь теории исключенного объема с уравнениями состояния молекулярных систем обсуждается в [9], где концепция исключения объема или площади (для задач поверхности) называется главной. В [9] получен ряд уравнений состояния, предложен алгоритм их получения, основанный на понятиях исключенного объема, связанного с собственным объемом частиц, образующих систему.

В основу первых уравнений состояния для флюида легли идеи Больцмана и Ван-дер-Ваальса об исключенном объеме.

Собственные объемы частиц играют важную роль в исследовании вязкости дисперсных систем [10]. В [11] отмечено, что небольшие изменения радиуса твердой сердцевины частиц или энергии парного взаимодействия могут приводить к заметным изменениям структуры и плотности жидкости. Для решения вопроса о причине высокой плотности гидроциклопексана следует обратиться к законам статистической физики.

Знание размеров частиц важно и во многих задачах биофизики (например, [12]). Квазихимическая теория [13] также учитывает конечность объема частиц. Распределение занятого объема для системы твердых сфер получено в [14]. Можно найти сходство и различие между результатами [14] и настоящей работы.

Подходы к учету эффектов исключенного объема предложены в работах [15–17]. Авторами ставилась цель моделирования поведения основных термодинамических величин при наличии у частиц собственных размеров. В [18] рассматривались эффекты конечного размера частиц в приближении среднего поля, в [19] задача о плотности вероятности распределения ближайших соседей. В [20] найдено геометрическое условие для предела плотности упаковки в неупорядоченных ансамблях одинаковых жестких выпуклых частиц. В [21] построены аналитические представления модуля всестороннего сжатия, уравнения состояния и удельного логарифма конфигурационного интеграла с учетом наличия у классических частиц эффективного размера (обусловленного отталкиванием на близких расстояниях).

Примером систем с частицами случайного размера могут служить жидкие системы, содержащие ассоциаты (комплексы), определенные как группы молекул жидкой системы, имеющие определенную внутреннюю (пространственную, ориентационную) структуру, обусловленную образованием межмолекулярных связей, время жизни которых как минимум на порядок превышает период межмолекулярных колебаний. Ассоциатами, как в [22], будем называть группы, образованные молекулами одного сорта, комплексами — группы, образованные молекулами разных сортов. В литературе встречается и другая терминология.

Хотя во многих задачах статистической механики частицы считаются точечными, они обладают конечным объемом, который явно присутствует, например, в уравнении Ван-дер-Ваальса. В статистической механике это учитывается аналитическим видом функции потенциала взаимодействия $\varphi(r)$, ее стремлением к бесконечности при $r \rightarrow 0$, введением твердой сердцевины и т.д. [2–4]. Диаметр молекулы принято считать минимальное

расстояние, на которое им позволяют сблизиться силы отталкивания. В настоящей работе приводятся вероятностные соображения, позволяющие связать параметры гиббсовского распределения с собственным или эффективным объемом составляющих систему частиц.

Размер частиц не математическая абстракция, а реально существующая физическая величина. Математической абстракцией является представление о размерах частиц, как шариках фиксированного радиуса. Реальные частицы имеют конечный размер. Известно, например, определение размера элементарной частицы. Это характеристика частицы, отражающая распределение по пространству ее электрического заряда. Обычно говорят о среднеквадратическом радиусе распределения электрического заряда, который также характеризует и распределение массы.

Частицы полагаются не точечными, а обладают неким эффективным объемом, зависящим от статистических параметров системы. Этот эффективный объем — случайная величина, зависящая от динамических переменных (координат и импульсов частиц). Примером такой зависимости может служить химический потенциал частиц во внешнем поле. Аналогичная зависимость справедлива и для эффективного размера частиц.

Определение размера частиц с использованием определения исключенного объема, т.е. недоступного для центров частиц из-за наличия собственного конечного объема частиц (что обуславливает невозможность для двух элементов одновременно занимать в пространстве один и тот же элемент объема), можно сформулировать следующим образом.

Объем частицы — это неотрицательная величина, область пространства, занятая частицей и зависящая от таких термодинамических параметров, как потенциал взаимодействия, давление. Область объема системы, недоступная для центров других частиц.

Частицы тождественны в том смысле, что они описываются одним распределением по размерам. В однородной системе их поведение одинаково. Но в анизотропных и неоднородных системах различные частицы могут иметь разные размеры. Для области пространства, занятой частицей, потенциал взаимодействия стремится к бесконечности при приближении другой частицы, как для модели твердых сфер. Существуют также модели “мягких сфер”.

В настоящей работе проблема собственных размеров частиц решается в общем виде для произвольных гиббсовских систем. Используется квазиравновесное, или локально-равновесное, распределение [23], в котором термодинамические параметры зависят от координат. При этом от обобщенных координат и импульсов зависят параметры ча-

стиц, в том числе и размер частиц. В [24] случайным внутренним термодинамическим параметром называется любая функция динамических переменных, координат и импульсов центров частиц $z = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$. Предполагается существование зависимости размера частиц от динамических переменных и на этом основании можно считать эту величину термодинамическим параметром. Сделанное предположение подтверждается полученными результатами, в которых распределение и средние размеры частиц зависят от параметров, зависящих от динамических переменных. Размер частиц связывается со статистическими и термодинамическими характеристиками системы.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ

Зачем рассматривать случайную величину размера частиц? Размеры или объемы частиц, образующих статистическую систему, присутствуют во многих физических задачах (уравнение Ван-дер-Ваальса, суспензии, ассоциаты и комплексы молекул в жидкостях, частицы сажи и других продуктов горения и дробления, частицы аэрозолей, смеси, многокомпонентные системы, частицы с твердыми сердцевинами и пр.). Во многих случаях изменение размеров частиц вызвано агрегацией (в однокомпонентном случае) или кластеризацией вещества (в многокомпонентном случае) и с изменением типа упаковки частиц при повышении плотности. Практически во всех перечисленных задачах радиус частицы фиксирован и не является случайной величиной. Однако детерминированное описание служит частным случаем описания вероятностного при вырожденном распределении вида δ -функции. Как отмечено во Введении, размер частиц в общем случае зависит от динамических переменных (координат и импульсов частиц системы) и поэтому относится к случайным внутренним термодинамическим параметрам. При этом необходимость вероятностного описания следует из определения таких параметров. Размер агрегатов в жидкостях является случайной величиной. Величину радиуса твердой сердцевины (минимальное значение случайного размера частицы) или радиус частицы в работах [3, 4] надо рассматривать как среднее значение. В уравнении Ван-дер-Ваальса размер твердых сфер фиксирован. Но идея предлагаемого подхода состоит именно в том, чтобы заменить этот фиксированный объем, точнее, размер частиц, минимальным значением которого служит размер твердых сфер, величиной, зависящей от взаимодействия в системе, от термодинамического потенциала, давления. Такой подход даст возможность применить аппарат статистической физики к описанию очень многих практически важных сред: взвеси, жидкие капли и пр.

Для того чтобы найти распределение размеров частиц, используем следующую процедуру.

Плотность вероятности того, что в формализме большого канонического ансамбля в конфигурационном пространстве статистической системы объемом V содержится n частиц, равна (например, [2])

$$D_n(V; z) = \frac{z^n \int_V \dots \int_V \exp\{-U_n/k_B T\} dr_1 \dots dr_n}{n! Q(z, V, T)}, \quad (1)$$

$$Z_n(V; T) = \int_V \dots \int_V \exp\{-U_n/k_B T\} dr_1 \dots dr_n,$$

где $z \sim \exp\{\mu/(k_B T)\}$ — активность частицы, μ — химический потенциал этой частицы, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, U_n — потенциальная энергия системы из n частиц, $Q(z; V, T)$ — большая статистическая сумма. В отсутствие внешнего поля и в приближении парно-аддитивного взаимодействия

$$U_n = \sum_{i \neq j=1}^n \varphi_{ij}/2, \quad \varphi_{ij} = \varphi(|r_i - r_j|),$$

$$y_{ir} = \exp\{-\varphi_{ir}/k_B T\},$$

где φ_{ij} — потенциал парного взаимодействия между частицами в точках r_i и r_j . Присутствие внешнего поля $U_{\text{ext}}(r)$ можно учесть заменой химического потенциала μ на $\mu + U_{\text{ext}}(r)$ в активности частиц z . Большая статистическая сумма

$$Q(z; V, T) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n Z_n}{n!} = \exp\{p(z)V/k_B T\}, \quad (2)$$

где $p(z)$ — давление в системе с активностью z . Параметрами большого канонического ансамбля служат химический потенциал μ и потенциал взаимодействия φ_{ij} или связанные с ними величины z и y_i , а также температура T и объем системы V .

Обобщим выражение (1), вводя вероятностную меру того, что в системе объемом V содержится n частиц в точках $r_1, r_2, \dots, r_n$:

$$D_n(r_1, \dots, r_n; V; z) = \frac{z_1 \dots z_n \exp\{-U_n/k_B T\}}{n! Q(z, V, T)}, \quad (3)$$

$$D_0(V, z \exp\{-U_{\text{ext}}(r)/k_B T\}) = \frac{\exp\{-U_{\text{ext}}(r)/k_B T\}}{Q(z, V, T)},$$

где предполагается, что активности z_i зависят от пространственной координаты. Эту зависимость можно объяснить наличием внешнего поля. Ниже выделяется часть системы, в которой другие частицы этой же системы создают внешнее поле, влияющее на частицы выделенной части. Функции (3) не распределение большого канонического ансамбля (1), но связаны с ним. Вероятностные меры (3) характеризуют не только число частиц в системе, как (1), но и их положение в точках $r_1, \dots, r_n$. Эти точки считаем точками центров частиц конечного размера. Вероятностные меры (3) ис-

пользовались в выражении для производящего функционала в [25–27]. В [25–27] рассматривалось также обобщение вероятностных мер (3) на случай, когда система состоит не из точечных частиц, а из подсистем конечного объема. Еще одно возможное обобщение — это переход от координатного пространства в производящем функционале к фазовому пространству, включающему и импульсы.

Известны выражения для функций распределения (корреляционных функций) гиббсовской системы [2, 25–27]:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V; z) = \prod_{k=1}^n z e^{-\frac{U_n}{k_B T}} \frac{Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V\right)}{Q(z, V)}, \quad (4)$$

где $\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V; z) dr_1 \dots dr_n$ — вероятность того, что при наблюдении за системой объемом V , состоящей из N молекул с активностями z , найдется одна молекула (не обязательно молекула I) в элементе объема dr_1 около r_1 , другая молекула в элементе объема dr_2 около r_2 , и, наконец, последняя молекула в элементе объема dr_n около r_n [2]. Введем функции $\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; V; z)$, представляющие собой совместную плотность вероятности того, что в системе находятся n частиц объемом $\Delta_1, \dots, \Delta_n$ с центрами в точках $r_1, \dots, r_n$. Предположив независимость событий расположения центров частиц в точках $r_1, \dots, r_n$ и того, что частица с центром в точке r_k имеет объем Δ_k , запишем соотношение

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; V; z) &\sim \\ &\sim \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V; z) P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z), \end{aligned} \quad (5)$$

где $P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z)$ — функция распределения размеров частиц в системе объемом V в связанной межмолекулярным взаимодействием группе из n частиц с активностью z .

Событие, состоящее в том, что в системе объемом V находится частица, можно представить, как пересечение двух событий: первое — в системе объемом V находится частица с эффективным объемом $\Delta(r_1)$ с центром тяжести в точке r_1 , второе — в системе объемом $V - \Delta(r_1)$ нет частиц. Одну и ту же частицу (или группу частиц) можно полагать, как принадлежащей исследуемой системе, так и внешней по отношению к системе без этой группы частиц. Эти два события можно считать независимыми. Но в системе объемом $V - \Delta(r_1)$ присутствует внешнее поле системы объема $\Delta(r_1)$, которое создает находящаяся там частица. Такие рассуждения приводят к соотношениям для вероятностной меры (3)

$$\begin{aligned} D_1(r_1; V; z) &= \rho^{(1)}(r_1; \Delta_1; z) D_0(V - \Delta_1; z y_1), \\ D_2(r_1, r_2; V; z) &= 2^{-1} \rho^{(1)}(r_1; \Delta_1; z) D_1(r_2; V - \Delta_1; z y_1) = \\ &= 2^{-1} \rho^{(2)}(r_1, r_2; \Delta_1, \Delta_2; z) D_0(V - \Delta_1 - \Delta_2; z y_1 y_2). \end{aligned} \quad (6)$$

Пространственные зависимости в функциях D_k в большой канонической статистической сумме в (2) и (4) могут вводиться как обобщения большого канонического ансамбля (1) для пространственно неоднородного случая и локально-равновесного распределения [23]. Обозначения $z y_1 y_2 \dots = z y_{1r} y_{2r} \dots$ в (6) указывают на внешние поля, создаваемые частицами в точках $r_1, r_2, \dots$, которые находятся вне системы объемом $V - \Delta_1 - \Delta_2 - \dots$.

Таким же образом для группы (кластера) из n взаимодействующих частиц можно связать вероятность того, что в системе объемом V находятся n частиц, и вероятность того, что в системе объемом $V - \Delta_1 - \dots - \Delta_m$ находятся $n - m$ ($n \geq m$) частиц, где Δ_k — эффективный объем одной k -й частицы, соотношениями

$$\begin{aligned} D_n(r_1, \dots, r_n; V; z) &= n^{-1} \rho^{(1)}(r_1; \Delta_1; z) \times \\ &\times D_{n-1}(r_2, \dots, r_n; V - \Delta_1; z y_1) = \\ &= [n(n-1)]^{-1} \rho^{(2)}(r_1, r_2; \Delta_1, \Delta_2; z) \times \\ &\times D_{n-2}(r_3, \dots, r_n; V - \Delta_1 - \Delta_2; z y_1 y_2) = \dots = (n!)^{-1} \times \\ &\times \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; z) D_0\left(V - \sum_{k=1}^n \Delta_k; z \prod_{k=1}^n y_k\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Влияние частиц, исключаящихся из системы, учитывается как внешнее поле, добавки к химическому потенциалу. Это не приближение “само-согласованного поля”, а точный учет взаимодействий в выбранных подсистемах. Множители $(n)^{-1}$, $[n(n-1)]^{-1}$, ..., $(n!)^{-1}$ учитывают неразличимость частиц, то, что удаляться может любая из $n, n-1, \dots$ частиц (в D_{n-1} , например, может отсутствовать любая из n частиц, не обязательно n -я).

Подставляя выражения (1), (3) в соотношения (6), (7), получаем (при этом учитывается вытекающее из (1) выражение $D_0(V; z, T) = 1/Q(z, V, T)$):

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; V; z) &= \\ &= \prod_{k=1}^n z e^{-\frac{U_n}{k_B T}} \frac{Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{Q(z; V)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Отметим, что соотношения (8) и (3) можно получить функциональным дифференцированием производящего функционала $F(s) = Q(sz; V)/Q(z; V)^{-1}$, как в [27], если проводить его не по точечным значениям $s(r_k)$, а по объемным $s(\Delta_k)$, и считать, что оно осуществляется по правилу

$$\frac{\delta^n F(s)}{\delta s(\Delta_1) \dots \delta s(\Delta_n)} = \prod_{k=1}^n z_k e^{-\frac{U_n}{k_B T}} \frac{Q\left(sz \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{Q(z, V)}.$$

Тогда

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; V; z) = \frac{\delta^n F(s)}{\delta s(\Delta_1) \dots \delta s(\Delta_n)_{|s=1}},$$

$$n! D_n(r_1, \dots, r_n; V; z) = \frac{\delta^n F(s)}{\delta s(\Delta_1) \dots \delta s(\Delta_n)_{|s=0}},$$

как в [25–27].

Подставляя в выражение (8) соотношения (5) и (4), получаем, что функция распределения размеров частиц в связанной группе из n частиц $P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n)$ пропорциональна статистической сумме с измененными активностями и объемом:

$$P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z) \sim Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right) = \exp\left\{\frac{p\left(z \prod_{k=1}^n y_k\right)\left[V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right]}{k_B T}\right\}, \quad (9)$$

где $p(Az) = k_B T \ln Q(Az; V; T)/V$ – давление при активности Az (см. выражение (2)).

Плотность вероятности функции распределения $P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n)$ определяется по (9):

$$p^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z) = \frac{1}{B^{(n)}} \frac{\partial^n Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{\partial \Delta_1 \dots \partial \Delta_n}, \quad (10)$$

$$B^{(n)} = \int \dots \int \frac{\partial^n Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{\partial \Delta_1 \dots \partial \Delta_n} d\Delta_1 \dots d\Delta_n,$$

где $B^{(n)}$ – нормировочный множитель. Интегрирование в $B^{(n)}$ должно проводиться с учетом того, что величины $\Delta_1, \dots, \Delta_n$ занимают определенный объем, т.е. по правилу

$$\int \dots \int (\dots) d\Delta_1 \dots d\Delta_n = \int_0^V d\Delta_1 \int_0^{V-\Delta_1} d\Delta_2 \dots \int_0^{V-\Delta_1-\dots-\Delta_{n-1}} (\dots) d\Delta_n. \quad (11)$$

При этом

$$\frac{\partial^n Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{\partial \Delta_1 \dots \partial \Delta_n} = (-\alpha_n)^n e^{\alpha_n(V-\Delta_1-\dots-\Delta_n)};$$

$$\alpha_n = p(zy_1 \dots y_n)/k_B T,$$

$$B^{(n)} = \left[\sum_{k=0}^{n-1} (-1)^{n-1-k} \frac{V^k (-\alpha_n)^k}{k!} - (-1)^{n-1} \exp\{\alpha_n V\} \right],$$

$$B^{(n)} = (-1)^{n-1} \left[\sum_{k=0}^{n-1} \frac{V^k \alpha_n^k}{k!} - \exp\{\alpha_n V\} \right].$$

Из (10), (11) получаем, что плотность вероятности $p^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n)$ равна

$$p^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z) = \frac{(-\alpha_n)^n \exp\{\alpha_n(V - \Delta_1 - \dots - \Delta_n)\}}{B^{(n)}}.$$

Интегрирование вида (11) и соответствующая нормировка отличают распределение (при $n = 1, 2, 3, \dots$)

$$p^{(1)}(\Delta_1; V, z) = \frac{\alpha_1 \exp\{-\alpha_1 \Delta_1\}}{1 - \exp\{-\alpha_1 V\}},$$

$$p^{(2)}(\Delta_1, \Delta_2; V, z) = \frac{\alpha_2^2 \exp\{-\alpha_2(\Delta_1 + \Delta_2)\}}{1 - \exp\{-\alpha_1 V\}(1 + \alpha_2 V)}, \dots$$

$$p^{(r)}(\Delta_1, \dots, \Delta_r; V, z) = \frac{\alpha_r^r \exp\{-\alpha_r(\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_r)\}}{1 - \exp\{-\alpha_r V\} \sum_{k=0}^{r-1} \frac{(\alpha_r V)^k}{k!}}, \quad r = 1, 2, \dots \quad (12)$$

от показательного распределения.

Используя формулу для разложения Тейлора [28]

$$e^{\alpha_r V} = \sum_{k=0}^r \frac{(\alpha_r V)^k}{k!} + R_r,$$

$$R_r(\alpha_r V) = \frac{(\alpha_r V)^{r+1}}{(r+1)!} e^{\theta_r \alpha_r V}, \quad 0 < \theta_r < 1,$$

где $R_r(\alpha_r V)$ – остаточный член ряда Маклорена (форма Лагранжа остаточного члена), получаем

$$B^{(n)} = (-1)^n R_{n-1}(\alpha_n V),$$

$$p^{(r)}(\Delta_1, \dots, \Delta_r) = \frac{\alpha_r^r}{R_{r-1}(\alpha_r V)} e^{\alpha_r(V-\Delta_1-\dots-\Delta_r)} = \frac{r!}{V^r} e^{\alpha_r[V(1-\theta_{r-1})-\Delta_1-\dots-\Delta_r]},$$

В [28] остаточный член, когда n – целое число, записан в виде

$$R_n(x) = \int_0^x \frac{e^t}{n!} (x-t)^n dt = \gamma(n+1, x) \frac{e^x}{n!},$$

$$\gamma(n+1, x) = n! \left(1 - e^{-x} \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!} \right), \quad (13)$$

$$R_n(x) = e^x \left(1 - e^{-x} \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!} \right),$$

где $\gamma(\alpha, x)$ – неполная γ -функция [28]. Интегральная форма остаточного члена (13) приводит к определению остаточного члена. Из (12), (13) получаем, что

$$p^{(r)}(\Delta_1, \dots, \Delta_r; V, z) = \frac{\alpha_r^r (r-1)!}{\gamma(r, \alpha_r V)} \exp\{-\alpha_r(\Delta_1 + \dots + \Delta_r)\}. \quad (14)$$

Для целых значений n получаем из (13), (14) выражение (12). Выражение (14) может описывать комплексы частиц и в случае дробных значений их числа величины r .

Если определить при помощи выражений (10)–(14) среднее значение объема частицы Δ_1 в группе из n связанных частиц

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \int \dots \int \Delta_1 p^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z) d\Delta_1 \dots d\Delta_n,$$

то получим (интегрирование проводится по правилу (11)) величину среднего значения

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}_1^{(n)} &= \frac{1}{\alpha_n} \frac{R_n(\alpha_n V)}{R_{n-1}(\alpha_n V)} = \\ &= \frac{1}{\alpha_n} \frac{1 - \exp\{-\alpha_n V\} \sum_{k=0}^n \frac{(\alpha_n V)^k}{k!}}{1 - \exp\{-\alpha_n V\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\alpha_n V)^k}{k!}} = \frac{V}{n+1} e^{(\theta_n - \theta_{n-1})\alpha_n V} = \\ &= \frac{1}{\alpha_n} \left[1 - \frac{\exp\{-\alpha_n V\} \frac{(\alpha_n V)^n}{n!}}{1 - \exp\{-\alpha_n V\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\alpha_n V)^k}{k!}} \right], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = k_n/(\alpha_0 + c_n), \quad \alpha_0 = p(z)/k_B T, \quad \alpha_n = \alpha_0 + c_n, \\ k_n = R_n(\alpha_n V)/R_{n-1}(\alpha_n V).$$

Кроме выражений вида (15), можно получить другие выражения и для распределения размеров частиц, отличные от (12), и для среднего размера. Выражение (15) сложно использовать в расчетах. В Приложении выражение (15) записано в конечной форме, а не в виде ряда.

Перепишем выражение (15) следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}_1^{(n)} &= k_n/\alpha_n, \quad k_n = 1 - \frac{\exp\{-\alpha_n V\} \frac{(\alpha_n V)^n}{n!}}{1 - \exp\{-\alpha_n V\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\alpha_n V)^k}{k!}}, \\ \alpha_n &= \frac{P(z)}{kT} + \frac{1}{V} \ln \frac{\rho^{(n)}}{z^n \exp\{-U_n/kT\}} = \frac{P(z)}{kT} + c_n, \\ c_n &= -\frac{U_n}{VkT} + \frac{1}{V} \ln \frac{\rho^{(n)}}{z^n}. \end{aligned}$$

При $n = 1$

$$\bar{\Delta}_1^{(1)} = \frac{[1 - (1 + \alpha_1 V) \exp\{-\alpha_1 V\}]}{\alpha_1 (1 - \exp\{-\alpha_1 V\})},$$

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{V}{(n+1)} e^{-\frac{p(z\gamma_1 \dots \gamma_n)V(\theta_{n-1} - \theta_n)}{k_B T}} = \frac{V}{(n+1)} e^{-\alpha_n V(\theta_{n-1} - \theta_n)}, \quad (16)$$

$$\bar{\Delta}_1^{(1)} = \frac{1}{P_1/k_B T} \frac{(e^{P_1 V/k_B T} - 1 - P_1 V/k_B T)}{(e^{P_1 V/k_B T} - 1)} \approx \frac{k_B T}{P_1}, \\ P_1 = P(z\gamma_1).$$

При объеме системы $V \rightarrow \infty$ $\bar{\Delta}_1^{(1)} = 1/\alpha_1$, для идеального газа $\bar{\Delta}_1^{(1)} = v = V/\bar{N} = 1/\rho$, где $\bar{N}$ – полное среднее число частиц в системе, ρ – средняя плотность. При $V \rightarrow 0$ $\bar{\Delta}_1^{(1)} \rightarrow 0$, что согласуется с физическими представлениями. Также и $\bar{\Delta}_1^{(n)} = 1/\alpha_n$ при $V \rightarrow \infty$, для идеального газа $\bar{\Delta}_1^{(n)} = v = V/\bar{N} = 1/\rho$. При $V \rightarrow 0$ $\bar{\Delta}_1^{(n)} \rightarrow 0$. При $n \rightarrow \infty$, $\bar{\Delta}_1^{(n)} \rightarrow 0$. Если $n \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$, то $\bar{\Delta}_1^{(n)} \rightarrow V/n$. При $\alpha_n \rightarrow 0$ $\bar{\Delta}_1^{(n)} \rightarrow V/(n+1)$, $\alpha_n \rightarrow \infty$ $\bar{\Delta}_1^{(n)} \rightarrow 0$.

Дифференцируя выражение (15) по α_n , получаем, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_n}{\partial V} &= \frac{\alpha_n}{t_R^{-1} \left(\bar{\Delta}_1^{(n)} + \alpha_n \frac{\partial \bar{\Delta}_1^{(n)}}{\partial \alpha_n} \right) - V}; \\ t_R &= \frac{\partial(R_n(x)/R_{n-1}(x))}{\partial x} = \frac{[R_{n-1}^2(x) - R_n(x)R_{n-2}(x)]}{R_{n-1}^2(x)} \Big|_{x=\alpha_n V}. \end{aligned}$$

Фазовый переход происходит при $\frac{\partial p}{\partial v} \geq 0$; $v = \frac{V}{\bar{N}}$.

Если среднее полное число частиц в системе $\bar{N}$ постоянно, то $\frac{\partial \alpha_n}{\partial V} \sim \frac{\partial p}{\partial v}$. Величина $\alpha_n > 0$, и фазовый

переход наступает при $t_R^{-1} \left(\bar{\Delta}_1^{(n)} + \alpha_n \frac{\partial \bar{\Delta}_1^{(n)}}{\partial \alpha_n} \right) - V \geq 0$.

Явная зависимость θ_n и θ_{n-1} от термодинамических параметров не определяется из вида остаточного члена. Поэтому выражение остаточного члена через неполную γ -функцию может быть предпочтительней.

С использованием соотношений (10)–(14) определяется также дисперсия значения $\Delta_1^{(n)}$ в виде

$$\begin{aligned} D_{\Delta}^{(n)} &= \overline{\Delta_1^{(n)2}} - \left(\bar{\Delta}_1^{(n)} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{\alpha_n^2} \left[\frac{2R_{n+1}(\alpha_n V)}{R_{n-1}(\alpha_n V)} - \left(\frac{R_n(\alpha_n V)}{R_{n-1}(\alpha_n V)} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

При $n = 1$

$$D_{\Delta}^{(1)} = \overline{\Delta_1^{(1)2}} - (\overline{\Delta_1^{(1)}})^2 = \frac{e^{2\alpha_1 V} + 1 - (\alpha_1 V)^2 e^{\alpha_1 V} - 2e^{\alpha_1 V}}{\alpha_1^2 (e^{2\alpha_1 V} + 1 - 2e^{\alpha_1 V})} \approx \frac{1}{\alpha_1^2}$$

при больших V . Для величины $\overline{\Delta_1^{(n)2}}$ получаем

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_1^{(n)2}} &= \frac{2}{\alpha_n^2} \frac{R_{n+1}[\alpha_n V]}{R_{n-1}[\alpha_n V]} = \\ &= \frac{2}{\alpha_n^2} \left(1 - \frac{e^{-x} \frac{x^n}{n!} \left(1 + \frac{x}{n+1} \right)}{1 - e^{-x} \left(1 + x + \dots + \frac{x^{n+1}}{(n+1)!} \right)} \right)_{|x=\alpha_n V} = \\ &= \frac{2V^2}{(n+2)(n+1)} e^{-\alpha_n V (\theta_{n-1} - \theta_{n+1})}. \end{aligned}$$

Из (10)–(17) записывается соотношение $\overline{\Delta_1^{(n)}} + \dots + \overline{\Delta_n^{(n)}} = \overline{\Delta_1^{(n)}} + \dots + \overline{\Delta_n^{(n)}}$, корреляторы вида $\langle \Delta_1^{(n)} \Delta_2^{(n)} \rangle$, а также другие соотношения и функции от объемов частиц $\Delta_1, \dots, \Delta_n$.

Величину $\alpha_n = P(z_{y_1} \dots y_n) / k_B T$ можно связать с корреляционными функциями $\rho^{(n)}$. Из выражений (4), (5), (8), если в соотношении (4) стоит знак равенства, вытекает, что

$$\begin{aligned} P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n) &= \frac{Q(z_{y_1} \dots y_n, V - \Delta_1 - \dots - \Delta_n)}{Q(z_{y_1} \dots y_n, V)} = \\ &= e^{-\alpha_n (\Delta_1 + \dots + \Delta_n)}. \end{aligned}$$

Подставляя данное выражение в (4), (5), (8), получаем, что (этот результат сразу следует из (2), (4); соотношения, связывающие α_n с α_0 , получены также в [2])

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V; z) &= \prod_{k=1}^n z_k e^{-U_n / k_B T + (\alpha_n - \alpha_0) V}; \\ \alpha_n &= \alpha_0 + [\ln(\rho^{(n)} / z_1 \dots z_n) + U_n / k_B T] / V; \\ \alpha_0 &= P(z) / k_B T; \end{aligned} \quad (18)$$

$$\overline{\Delta_1^{(n)}} = \frac{V}{n+1} e^{-[PV / k_B T + \ln(\rho^{(n)} / z_1 \dots z_n) + U_n / k_B T](\theta_{n-1} - \theta_n)}.$$

Из (18) видно, что при разных n зависимость собственного объема частиц от давления выглядит по-разному. Выражение для $\overline{\Delta_1^{(n)}}$ записывается также и в другом виде. Можно получить приближенные выражения для величин c_n ((25), Приложение) и α_n . Интеграл от $\rho^{(n)}$ для больших значений объема V в соответствии с [2] равен

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V \dots \int \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V, z) dr_1 \dots dr_n = V^n \rho^n. \quad (19)$$

Используем полученное в [2] выражение

$$\begin{aligned} e^{(p-p^*)V / k_B T} &= \sum_{m \geq 0} \frac{(z - z^*)^m}{m!} \left(\frac{1}{z^*} \right)^m \times \\ &\times \int_V \dots \int \rho^{(m)}(r_1, \dots, r_m, z^*; V, z) dr_1 \dots dr_m, \end{aligned} \quad (20)$$

где $p^* = p(z^*)$, $\rho^* = \rho(z^*)$. Положим $z^* = z y_{f1} \times \dots \times y_{fn}$, как в α_n , где f – некоторая точка в объеме системы. Если в (20) подставить выражение (19), то получаем соотношение

$$\begin{aligned} \frac{(p - p^*)}{k_B T} &= \frac{(z - z^*)}{z^*} \rho^*; \\ \frac{p(z^*)}{k_B T} &= \frac{p(z)}{k_B T} + \left(1 - \frac{1}{y_{f1} \dots y_{fn}} \right) \rho(z^*). \end{aligned} \quad (21)$$

Еще одно полученное в [2] выражение имеет вид

$$\begin{aligned} e^{(p-p^*)V / k_B T} \frac{z^*}{z} \rho^{(1)}(r_1, z) &= \sum_{m \geq 0} \frac{(z - z^*)^m}{m!} \times \\ &\times \left(\frac{1}{z^*} \right)^m \int_V \dots \int \rho^{(m+1)}(r_1, \dots, r_{m+1}, z^*; V, z) dr_2 \dots dr_{m+1}. \end{aligned} \quad (22)$$

Интегрируя данное соотношение по r_1 , используя приближение (19) и сопоставляя с (20), получаем

$$\begin{aligned} \rho^*(z^*) &= \rho(z) z^* / z = y_{1f} \dots y_{nf} \rho(z), \\ \rho(z) &= \rho^{(1)}(r_f, z). \end{aligned} \quad (23)$$

Выражение (23) можно получить без использования приближения (19) в (20), (22), но в приближении $\rho^{(m+1)} = \rho^{(m)} \rho^{(1)}$. Подстановка выражения (23) в (21) дает

$$\begin{aligned} \frac{p(z^*)}{k_B T} &= \frac{p(z)}{k_B T} + (y_{f1} \dots y_{fn} - 1) \rho(z), \\ c_n &= (y_{f1} \dots y_{fn} - 1) \rho(z) = c_y \rho, \quad c_y = (y_{f1} \dots y_{fn} - 1). \end{aligned} \quad (24)$$

В Приложении получены выражения для c_n, c_y вида

$$\begin{aligned} c_n &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k - 1 \right) \rho(z) = c_y \rho, \\ c_y &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k - 1 \right), \quad \binom{n}{k} = \frac{n!}{(n-k)! k!}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \rho(z y_1 \dots y_n) &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k \right) \rho(z), \\ \frac{P(z y_1 \dots y_n)}{k_B T} &= \frac{P(z)}{k_B T} + \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k \right) \rho(z) - \rho(z). \end{aligned} \quad (26)$$

Записываются также выражения для моментов размеров частиц с жесткой несжимаемой сердцевинной объемом d ($\Delta \geq d$, выше полагалось

$d = 0$). Интегрирование проводится в пределах

$$\int_d^{V-d(n-1)} d\Delta_1 \int_d^{V-d(n-2)-\Delta_1} d\Delta_2 \dots \int_d^{V-\Delta_1-\dots-\Delta_{n-1}} (\dots) d\Delta_n.$$

Тогда

$$\begin{aligned} p_d^{(r)}(\Delta_1, \dots, \Delta_r; V, z) &= \\ &= \frac{\alpha_r^r}{R_{r-1}[\alpha_r(V-rd)]} e^{\alpha_r(V-\Delta_1-\dots-\Delta_r)}, \\ \overline{\Delta_1^{(1)}}_d &= \int_d^V \Delta_1 p_d^{(1)}(\Delta_1; V, z) d\Delta_1 = \\ &= \frac{[e^{-d\alpha_1} - (1 + \alpha_1(V-d))e^{-V\alpha_1}]}{\alpha_1[e^{-d\alpha_1} - e^{-V\alpha_1}]} \approx d + \frac{1}{\alpha_1}. \end{aligned} \quad (27)$$

В выражении (27) по сравнению с (16) проводится замена $V \rightarrow V-d$. Размер твердой сердцевинки рассматривается как минимальный размер частицы.

Для идеального газа $\rho = z$, $\alpha_1 = P/(k_B T) = \alpha_0 = 1/(\overline{\Delta_1^{(1)}}_d - d) = \rho$, $\overline{\Delta_1^{(1)}}_d = d + 1/\rho$. При произвольных n

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_1^{(n)}}_d &= \frac{1}{\alpha_n} \left(\frac{R_n[\alpha_n(V-nd)]}{R_{n-1}[\alpha_n(V-nd)]} + d\alpha_n \right) = \\ &= d + \overline{\Delta_1^{(n)}}(V-nd) = d + \\ &+ \frac{1 - \exp\{-\alpha_n(V-nd)\} \sum_{k=0}^n \frac{(\alpha_n(V-nd))^k}{k!}}{\alpha_n [1 - \exp\{-\alpha_n(V-nd)\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\alpha_n(V-nd))^k}{k!}]} = \\ &= d + \frac{(V-nd)}{n+1} e^{-(\theta_{n-1}-\theta_n)\alpha_n(V-nd)}, \end{aligned} \quad (28)$$

где $\overline{\Delta_1^{(n)}}(V)$ дано в (15). Соотношения (15), (16) получаются из (27), (28) при $d = 0$. Можно связать величину Δ с теорией свободного объема [1] и с решеточными теориями.

Величина $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d$ зависит от n — числа частиц в группе взаимодействующих частиц. При этом отклонение среднего размера частицы от минимального значения $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d \leq 1/\alpha_n$, $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d = K_n/\alpha_n$, $0 \leq K_n = R_n[\alpha_n(V-nd)]/R_{n-1}[\alpha_n(V-nd)] \leq 1$. При $\alpha_n \rightarrow 0$ $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d \rightarrow V/n$ и не зависит от d , при $\alpha_n \rightarrow \infty$ $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d \rightarrow d$. Максимальное значение $n^{\max} = V/d$, так как $dn \leq V$. При $n \rightarrow n^{\max}$ $\alpha_n V(1-nd/V) \rightarrow 0$, $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d \rightarrow d$. Для газов $n \sim 1$, значения n велики для твердого тела и n занимает промежуточные значения для жидкостей. Можно найти значения n , которые соответствовали бы приближениям идеального газа, Ван-дер-Ваальса, аппроксимантам Падэ, модели твердых сфер и т.д. Возможны ситуа-

ции, при которых величина $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d$ может расти с ростом α_n . Давление ($\sim \alpha_n \sim P/k_B T$) “сжимает” частицу до минимального значения, равного d .

Более подробно эти вопросы изложены в [29]. При $d \rightarrow 0$ соотношения (28) переходят в (15). В выражениях для частиц с твердой сердцевинкой явно присутствует минимальный размер частиц d в отличие от выражений вида (15). Существенна зависимость от объема системы V и числа взаимодействующих частиц n . Можно связать величину Δ с теорией свободного объема [2] и с решеточными теориями.

Величина $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d$ в зависимости от n ведет себя, как показано на рис. 1, где $r = \overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d$, $a = \alpha_n$.

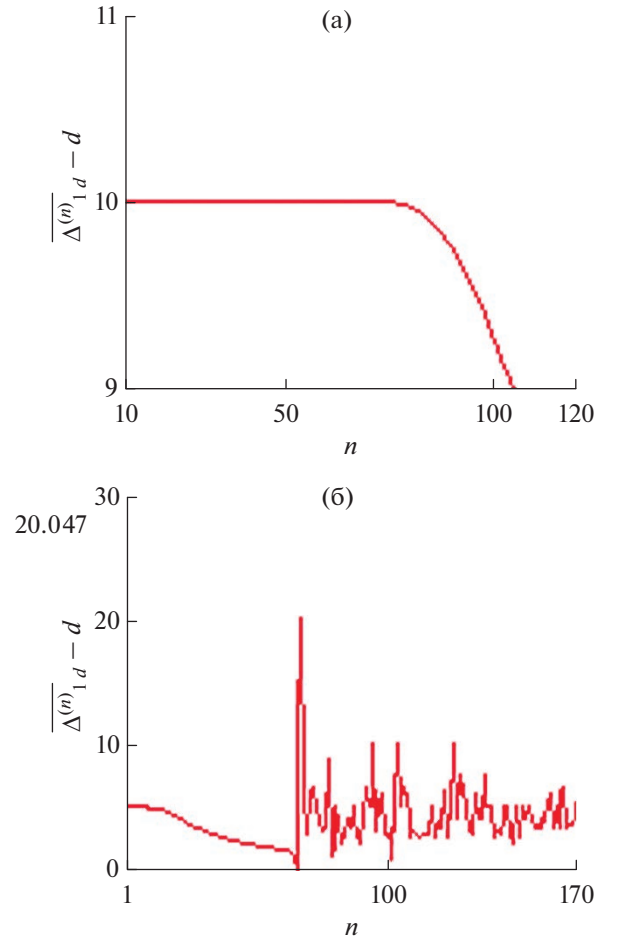


Рис. 1. Зависимости разности $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d$ числа частиц n в группе взаимодействующих частиц по модели взаимодействия упругих шаров [2]: (а) $\partial \overline{\Delta_1^{(n)}}_d / \partial n \leq 0$, $a = 10^{-1}$, $d = 10^{-5}$, $V = 10^3$, $10 \leq n \leq 120$; (б) при некоторых n ($\partial \overline{\Delta_1^{(n)}}_d / \partial n > 0$), область фазового перехода, $a = 10^{-0.7}$, $d = 10^{-3}$, $V = 10^2$, $1 \leq n \leq 170$.

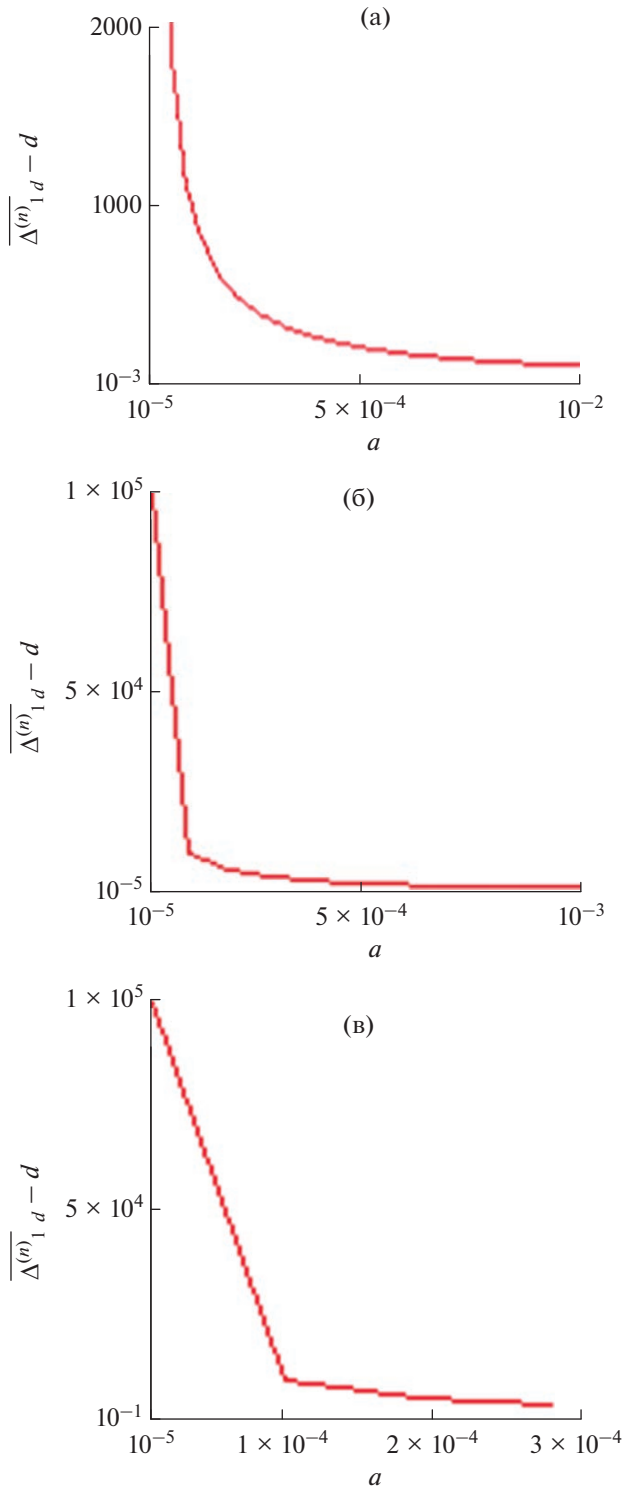


Рис. 2. Зависимости разности $\Delta_1^{(n)} - d$ от $a = \alpha_n R / (k_B V)$: (а) $10^{-5} \leq a \leq 10^{-2}$, $d = 10^{-7}$, $n = 10$, $V = 10^{17}$; (б) $10^{-5} \leq a \leq 10^{-3}$, $d = 10^{-5}$, $n = 30$, $V = 10^{10}$; (в) $10^{-5} \leq a \leq 3 \times 10^{-4}$, $d = 10^{-1}$, $n = 47$, $V = 10^{10}$; R – универсальная газовая постоянная.

При расчете использовалась модель упругих шаров [3] с потенциалом вида $\Phi(r) = 0$, $r > r_0$; $\Phi(r) = \infty$, $r \leq r_0 \sim d^{1/3}$. Тогда можно не учитывать зависимость α_n от n . При этом $\partial \Delta_1^{(n)} / \partial n \leq 0$. На рис. 1б показана ситуация, когда при некоторых n $\partial \Delta_1^{(n)} / \partial n > 0$.

Рассмотрим зависимость $\Delta_1^{(n)} - d$ от α_n . При $\alpha_n \rightarrow 0$ $\Delta_1^{(n)} \rightarrow V/n$, при $\alpha_n \rightarrow \infty$ $\Delta_1^{(n)} - d \rightarrow 0$. Зависимость $\Delta_1^{(n)} - d$ от α_n ведет себя, как показано на рис. 2. Так как $\alpha_n \rightarrow 0$ при $\phi_{12} \rightarrow \infty$, а $\alpha_n \rightarrow \alpha_{n=0} = \alpha_0$ при $\phi_{12} \rightarrow 0$, то также (но $\Delta_1^{(n)} - d$ растет с ростом ϕ_{12}) ведет себя зависимость $\Delta_1^{(n)} - d$ от y_{12} .

Далее рассматриваются случаи макроскопических систем большого объема (для малых объемов уравнения состояния более сложные) и близкого действия, короткодействующего потенциала взаимодействия, когда значения $n \sim 6$ и не равны полному числу частиц в системе N . В этом случае выражения для k_n (15), равные $R_n(\alpha_n V) / R_{n-1}(\alpha_n V)$, приблизительно равны 1. Даже если величины $n \sim 10^2 - 10^3$, то все равно эти значения много меньше полного числа частиц N в макроскопических системах.

Оценим величину k_n из (15):

$$k_n(x) = \frac{R_n(x)}{R_{n-1}(x)} = \frac{1 - \exp\{-x\} \sum_{k=0}^n \frac{(x)^k}{k!}}{1 - \exp\{-x\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(x)^k}{k!}} = \frac{1}{1 + \Sigma_1^{-1}},$$

$$x = \alpha_n V, \quad \alpha_n(V - nd);$$

$$\Sigma_1 = \frac{x}{n+1} + \frac{x^2}{(n+2)(n+1)} + \dots + \frac{x^m}{(n+m) \dots (n+1)} + \dots$$

Используем соотношения [24]

$$\sum_{k=0}^n \frac{(x)^k}{k!} = \frac{\Gamma(n+1, x) e^x}{n!}, \quad \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x)^k}{(rk+m)!} =$$

$$= \frac{1}{rx^m} \left[\sum_{k=1}^n \frac{e^{\theta_k x^{1/n}}}{\theta_k^m} - r \sum_{k=1}^{\lfloor m/n \rfloor} \frac{(x)^{(m-rk)/r}}{(m-rk)!} \right],$$

где θ – один из корней степени r из 1: $\theta_k = \sqrt[r]{1} = \cos(2k\pi/r) + i \sin(2k\pi/r)$. Положив в (30) $r = 1$,

$m = n + 1$, получаем $\Sigma_1 = \frac{e^x n!}{x^n} \left[1 - \frac{\Gamma(n+2, x)}{(n+1)!} \right]$.

При больших макроскопических объемах $V x \sim V$, $n \ll N$, $\Gamma(n+2, x) \rightarrow 0$, $\Sigma_1 \rightarrow \infty$, $k_n(x) \cong 1 - \Sigma_1^{-1} \approx 1$. Этот результат следует из конечного выражения в Приложении.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Исследование уравнения состояния имеет давнюю историю [1] и сталкивается с рядом сложных проблем. Оригинальный подход к изучению уравнения состояния предложен в [9], где использование концепции фактора исключения называется главным аспектом уравнения состояния. В [9] записывается производящее уравнение, генерирующее уравнения состояния. Решение этого уравнения зависит от фактора исключения (приведенного исключенного объема). Однако в полученных уравнениях состояния, например уравнение Ван-дер-Ваальса, входит собственный объем частиц — параметр, как правило, не очень точно определенный. В настоящей работе в качестве данного параметра рассматривается среднее значение случайной величины размера частиц, полученное в предыдущем разделе. Среднее значение размера частиц выражено через термодинамические параметры системы, и его подстановка в уравнения, записанные в [9], приводит к новым уравнениям. Эту подстановку явного вида в выражения для среднего размера частиц можно рассматривать как детализацию уравнения состояния, более высокий уровень описания. Знание выражений для размера частиц системы позволяет осуществить новый подход к уравнениям состояния.

Для простоты рассмотрим однокомпонентный случай. Можно провести обобщение на многокомпонентную систему. В [9] фактор исключения $f = v^{\text{ex}}/v_0$ — отношение среднего исключенного объема v^{ex} к среднему значению собственного объема частиц в системе v_0 записывается в виде функции от общей объемной доли всех компонентов $\phi = \rho v_0$, ρ — плотность числа частиц. В качестве v_0 рассматриваются полученные средние значения размеров частиц из (15) или (28). При задании различных значений фактора исключения f в [9] получены различные уравнения состояния. Там же изменение фактора исключения связывается с кластеризацией вещества и с изменением типа упаковки частиц при повышении плотности. Но изменение фактора исключения можно рассматривать так же, как учет случайности в собственных размерах частиц, составляющих систему. И в [9] при помощи задания различного вида фактора исключения проводится дискретное задание случайного размера частиц. Эти изменения размеров частиц вызваны теми же причинами, но в предыдущем разделе они учитываются более строго при помощи общих соотношений гиббсовской статистической механики. Производящее уравнение записано в [9] в виде

$$\tilde{p} = \frac{\rho v_0}{k_B T} = \int_0^{\phi} \frac{d\phi}{1 - f\phi} - \frac{\alpha \rho^2 v_0}{k_B T}, \quad (31)$$

где $\phi = \rho v_0$, ρ — плотность числа частиц α — постоянная сил притяжения частиц для сил Ван-дер-Ваальса, v_0 — собственный объем частиц.

Наиболее грубым (нулевым) приближением для производящего уравнения (31) в [9] служит предположение о постоянстве фактора исключения, когда для неионизированного однокомпонентного одноатомного газа $f = f_0 = 8$. Тогда уравнение состояния принимает вид уравнения Планка [9]

$$\tilde{p} = \frac{\rho v_0}{k_B T} = -\frac{1}{8} \ln(1 - 8\rho v_0) - \frac{\alpha \rho^2 v_0}{k_B T}. \quad (32)$$

Приравняем величину собственного объема частиц v_0 к полученному в (15) среднему размеру частиц и в соответствии с выражениями (15), (24), (25) запишем

$$\begin{aligned} v_0 &= \frac{k_n}{\alpha_0 + c_n}, \quad \alpha_0 = \frac{p}{k_B T}, \quad c_n = -\frac{U_n}{V k_B T} + \\ &+ \frac{1}{V} \ln \frac{\rho^{(n)}}{z^n}, \quad k_n = \frac{R_n(\alpha_n V)}{R_{n-1}(\alpha_n V)} \cong 1, \\ \alpha_n &= \alpha_0 + c_n, \quad c_n \cong (y_{f1} \dots y_{fn} - 1) \rho(z), \\ c_n &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k - 1 \right) \rho(z) = c_y \rho, \\ c_y &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k - 1 \right), \quad \binom{n}{k} = \frac{n!}{(n-k)! k!}. \end{aligned} \quad (33)$$

Подстановка выражения (33) в (32) приводит к трансцендентному уравнению для α_0 вида

$$\frac{\alpha_0 k_n}{\alpha_0 + c_n} = -\frac{1}{8} \ln \left(1 - 8\rho \frac{k_n}{\alpha_0 + c_n} \right) - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} \frac{k_n}{\alpha_0 + c_n}. \quad (34)$$

Если логарифм в (34) разложить до квадратичного члена, то получаем квадратное уравнение

для $\alpha_0 = \frac{p}{k_B T}$ с решением

$$\begin{aligned} \alpha_0 &\approx \frac{1}{2} \left(\rho - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} - c_n \right) \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \left(\rho - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} + c_n \right) \sqrt{1 - \frac{16 \rho^2 k_n}{\left(\rho - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} + c_n \right)^2}}. \end{aligned} \quad (35)$$

Однако это еще не окончательное выражение, так как от α_n зависит величина k_n (29). Решать такого рода уравнения можно при различных приближениях, вид которых зависит от физической ситуации, исследуемой системы и пр. Для больших объемов $k_n \rightarrow 1$. Можно использовать для c_n приближение, приведенное в Приложении. Для частиц с твердой сердцевиной из (28), (29), (32) и (33), (34) получаем

$$\begin{aligned} \alpha_0 \left(d + \frac{k_{nd}}{(\alpha_0 + c_n)} \right) = \\ = -\frac{1}{8} \ln \left(1 - 8\rho \left(d + \frac{k_{nd}}{(\alpha_0 + c_n)} \right) \right) - \\ - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} \left(d + \frac{k_{nd}}{(\alpha_0 + c_n)} \right), \quad k_{nd} = k_n(V \rightarrow V - nd), \\ k_{nd} = R_n[\alpha_n(V - nd)/R_{n-1}[\alpha_n(V - nd)]]. \end{aligned} \quad (36)$$

Величины c_n и $\alpha_0 = p(z)/kT$ зависят от координат $r_1, \dots, r_n$ всех взаимодействующих частиц. От этой зависимости можно избавиться, предположив, что в равновесии система однородная, плотности $\rho^*(z_{y_{f1}} \dots y_{f_n})$ и ρ не зависят от координат $r_1, \dots, r_n$, проинтегрировать выражения вида (23), (28) по $r_1, \dots, r_n$ и заменить c_y на $c_{\bar{y}} \equiv \int_V \dots \int_V (y_{f1} \dots y_{f_n} - 1) dr_1 \dots dr_n / V^n$. Выражение для этой величины через вторые вириальные коэффициенты в однородном случае без зависимости от координат записано также в Приложении.

В первом приближении в [9] предполагается, что фактор исключения линейно уменьшается с увеличением плотности

$$\begin{aligned} f(\varphi) = f_0 - k_1 \rho v_0, \quad k_1 = (f_0/2)^2, \\ \varphi = \rho v_0, \quad f_0 = 8. \end{aligned}$$

Тогда в [9] из производящего уравнения (31) получено уравнение Ван-дер-Ваальса, которое можно переписать в виде

$$\alpha_0 = \frac{P}{k_B T} = \frac{\rho}{1 - 4\rho v_0} - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T}. \quad (37)$$

Подставляя сюда значение v_0 из (33), получаем квадратное уравнение для α_0 с решением

$$\begin{aligned} \alpha_0 = \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{2} D_1 \pm \\ \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2} D_1 \right)^2 + \rho c_n + \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} (4\rho k_n - c_n)}, \quad (38) \\ D_1 = \rho - \alpha \rho^2 / k_B T + 4\rho k_n - c_n. \end{aligned}$$

В (38) входит параметр k_n из (15), куда включена и величина $\alpha_0 = \frac{P}{k_B T}$. Для частиц с твердой сердцевинкой объемом d

$$\begin{aligned} \alpha_0 = \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{2} D_d \pm \\ \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2} D_d \right)^2 + \frac{\rho[c_n + 4k_{nd}(\alpha \rho^2 / k_B T)]}{1 - 4\rho d} - c_n \frac{\alpha \rho^2}{k_B T}}, \quad (39) \\ D_d = \frac{\rho(1 + 4k_{nd})}{(1 - 4\rho d)} - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} - c_n. \end{aligned}$$

При выборе знака плюс в (38), (39), как и в (34), получаем при $c_y \rightarrow 0$, $k_n \rightarrow 1$ из (37)–(39) уравнение состояния вида $\alpha_0 \rightarrow 1/v_0$. При равном нулю взаимодействию, когда потенциал взаимодействия $\varphi_{ij} \rightarrow 0$, не выполняется уравнение

$$a\bar{\Delta}_1^{(n)2} + b\bar{\Delta}_1^{(n)} + c = 0.$$

Не выполняется и (38), где использованы соотношения (15), (33) и (см. Приложение)

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} \approx \frac{a_1}{2a} \left[\sqrt{1 + \frac{4a}{\alpha_n a_1}} - 1 \right] \approx \frac{1}{\alpha_n} \left(1 - \frac{a}{\alpha_n a_1} \right).$$

Таким образом, уравнения (38), (39), как и уравнения (34)–(36) и приведенные далее, не выполняются для идеального газа, когда $\varphi_{ij} \rightarrow 0$, $\alpha_n \rightarrow \alpha_0 \rightarrow \rho \rightarrow 0$. Учет конечности размеров частиц и выражений (15), (33) и последних двух уравнений приводит к уравнениям состояния систем с ненулевой плотностью. Но если выражение

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{V}{n+1} \frac{(1 - \alpha_n \bar{\Delta}_1^{(n)})}{(1 - \alpha_{n+1} \bar{\Delta}_1^{(n+1)})}$$

продифференцировать по α_n , учесть $\frac{\partial \bar{\Delta}_1^{(n)}}{\partial \alpha_n} = -\frac{1}{\alpha_n} \bar{\Delta}_1^{(n)} + \frac{1}{\alpha_n} \left(V + \alpha_n \frac{\partial V}{\partial \alpha_n} \right) \left(1 - \frac{\bar{\Delta}_1^{(n)}}{\bar{\Delta}_1^{(n-1)}} \right)$ и $\frac{\partial(V\alpha_n)}{\partial \alpha_n} = V + \alpha_n \frac{\partial V}{\partial \alpha_n} = V \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right)$, $v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$, то при $\varphi_{ij} \rightarrow 0$ получаем уравнение идеального газа $\alpha_0 \rightarrow \rho \rightarrow 0$. Так как при $\varphi_{ij} \rightarrow 0$ $\alpha_n \rightarrow \alpha_0 \rightarrow \rho \rightarrow 0$, то $\bar{\Delta}_1^{(n)} \rightarrow V/(n+1)$. Так как $\rho = N/V \rightarrow 0$, то $N \sim n$. Подставляя это значение $\bar{\Delta}_1^{(n)} = v_0$ в (37), а также и в другие выписанные уравнения состояния, получаем уравнение состояния идеального газа.

Из уравнений (38), (39) можно получить критические параметры. Они выражаются через параметр взаимодействия α , как в уравнении Ван-дер-Ваальса [3], и через параметр c_y (24), (25), через который выражен средний размер частиц (15), а также через объем твердой сердцевинки d в (39).

Во втором приближении в выражении для зависимости фактора исключения $f(\varphi)$ от общей объемной доли всех компонентов φ в [9] моделируется вогнутость кривой зависимости $f(\varphi)$ с использованием дробно-линейной функции вида

$$\begin{aligned} f(\varphi) = \frac{f_0 - k_2 \varphi}{1 + k_3 \varphi}, \quad k_2 + k_3 f_0 = K = 34, \\ k_2 = (f_0 - K^{1/2}), \quad k_3 = 2K^{1/2} - f_0, \quad (40) \\ f_0 = 8, \quad \beta_1 = f_0 - K^{1/2} \approx 2.169. \end{aligned}$$

Уравнение состояния во втором приближении для неионной системы с ван-дер-ваальсовскими силами для однокомпонентного случая (в (40) приведены значения параметров) принимает вид

$$\tilde{p} = \frac{2.688\phi}{1 - 2.169\phi} + 0.778 \ln(1 - 2.169\phi) - \alpha \rho \phi^2 / k_B T. \quad (41)$$

Это уравнение представляет собой аналог комбинации уравнений Ван-дер-Ваальса и Планка, который точнее их обоих: точно дает не два, а три первых вириальных коэффициента и описывает фазовый переход газ–жидкость и критическую точку, например, дает очень близкое к экспериментальному значению, равному 2.75, отношение температуры Бойля T_B к критической температуре T_c . Отношение T_B к T_c , полученное из уравнения (41), дает величину 2.74. При стремлении к нулю взаимодействия и плотности числа частиц $v_0 \rightarrow V/(n+1)$. В этом случае уравнение (41) дает $\alpha_0 \approx \rho$. Подстановка в (41) значения v_0 из (33) приводит, как в случае (34), к трансцендентному уравнению для α_0 вида

$$\alpha_0 = \frac{P}{k_B T} = \frac{2.688\rho(\alpha_0 + c_n)}{\alpha_0 + c_n - 2.169\rho k_n} + 0.778 \frac{(\alpha_0 + c_n)}{k_n} \times \ln \left(1 - 2.169\rho \frac{k_n}{\alpha_0 + c_n} \right) - \alpha \rho \frac{k_n}{(\alpha_0 + c_n)} \rho^2 / k_B T. \quad (42)$$

Уравнение, аналогичное (36), записывается и для систем с твердой сердцевиной. Если, как в (34), разложить логарифм в (42) до квадратичного слагаемого, то получаем кубическое уравнение для α_0 вида

$$\begin{aligned} & \alpha_0^3 \frac{c_n^2}{\rho} - \alpha_0^2 \left(1.000518 - \frac{2c_n}{\rho} - k_n 2.169 \right) - \\ & - \alpha_0 \left[c_n 2.001036 - \frac{c_n^2}{\rho} - k_n c_n 2.169 - \right. \\ & \left. - k_n \rho \left(\frac{\alpha \rho}{k_B T} - 1.830074229 \right) \right] - \\ & - c_n^2 1.000518 + c_n \rho \left(\frac{\alpha \rho}{k_B T} - 1.830074229 \right) - \\ & - k_n^2 2.169 \rho^2 \left(\frac{\alpha \rho}{k_B T} - 1.830074229 \right) = 0. \end{aligned}$$

Дальнейшие приближения выше второго в [9] уже не содержат логарифмов и выражены общей формулой

$$\alpha_0^{(k)} v_0 = \frac{1}{(1 - k_4 \phi)^{k-1}} \left\{ \phi + \frac{f_0 - 2k_4(k-1)}{(k-1)(k-2)k_4^2} \times \right. \\ \left. \times [(1 - k_4 \phi)^{k-1} - 1 + (k-1)k_4 \phi] \right\} - \frac{\alpha \rho^2 v_0}{k_B T}, \quad k \geq 3. \quad (43)$$

При $k = 3$ уравнение (43) принимает вид

$$\begin{aligned} \alpha_0 v_0 = & \frac{1}{(1 - k_4 \rho v_0)^2} \times \\ & \times \left\{ \rho v_0 + \frac{f_0 - 4k_4}{2k_4^2} [(1 - k_4 \rho v_0)^2 - 1 + 2k_4 \rho v_0] \right\} - \\ & - \frac{\alpha \rho^2 v_0}{k_B T}, \end{aligned} \quad (44)$$

после подстановки (33) в (44) получаем уравнение третьей степени для α_0 вида

$$\begin{aligned} & \alpha_0^3 + \alpha_0^2 [2(c_n - k_4 \rho k_n) - \rho + \alpha \rho^2 / k_B T] + \\ & + \alpha_0 [(c_n - k_4 \rho k_n)^2 - 2(\alpha \rho^2 / k_B T)(c_n - k_4 \rho k_n) - \\ & - \rho(2c_n + k_n k_4^2 k' \rho)] + (\alpha \rho^2 / k_B T)(c_n - k_4 \rho k_n)^2 - \\ & - c_n \rho(c_n + k' k_4^2 \rho k_n) = 0, \quad k' = 2 \frac{2 - k_4}{k_4^2}. \end{aligned}$$

В [8] уравнение состояния записывается в терминах фактора сжимаемости

$$Z = \frac{p}{\rho k_B T} = \frac{\alpha_0}{\rho}.$$

Для флюида твердых шаров одного размера, когда $f_0 = 8$, $\tilde{p}_1 = \alpha \rho^2 v_0 / k_B T = 0$, выражение (43) представляется в виде

$$\begin{aligned} Z^{(k)} = & \frac{1}{(1 - k_4 \phi)^{k-1}} \left\{ 1 + \frac{8 - 2k_4(k-1)}{(k-1)(k-2)k_4^2 \phi} \times \right. \\ & \times [(1 - k_4 \phi)^{k-1} - 1 + (k-1)k_4 \phi] \Big\}, \quad k \geq 3. \end{aligned}$$

Отсюда можно получить уравнение Карнахэна–Старлинга

$$Z = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}, \quad (45)$$

уравнения Перкуса–Йевики

$$Z = \frac{1 + \phi + \phi^2}{(1 - \phi)^3}, \quad Z = \frac{1 + 2\phi + 3\phi^2}{(1 - \phi)^2}$$

(в вариантах уравнений сжимаемости и давления соответственно) и уравнение Гуггенгейма

$$Z = (1 - \phi)^{-4}. \quad (46)$$

Для четвертого и пятого приближений получаем

$$Z^{(4)} = \frac{1 + (4 - 3k_4)\phi + k_4(k_4 - 4/3)\phi^2}{(1 - k_4 \phi)^3}, \quad (47)$$

$$Z^{(5)} = \frac{1 + (2/3)(1 - k_4)(6\phi - 4k_4\phi^2 + k_4^2\phi^3)}{(1 - k_4 \phi)^4}. \quad (48)$$

При $k_4 = 1$ уравнение (47) близко к уравнению Карнахэна–Старлинга (45) и уравнению Перку-

са—Йефика, а (48) совпадает с уравнением Гуггенгейма (46). Подстановка v_0 в виде (33) в (47) и (48) приводит к алгебраическим уравнениям для α_0 четвертой и пятой степеней соответственно. При этом предположение о флюиде твердых шаров одного размера заменяется предположением о случайном характере размера частиц с некоторым средним значением, равным размеру твердых шаров флюида. В [9] постоянная k_4 используется как параметр подгонки к результатам численного эксперимента для всех плотностей. Уже в третьем приближении получен охват всех возможных плотностей. В [9] отмечено шестое приближение, которое при $k_4 \approx 0.803$ можно приближенно записать в виде

$$Z = (1 - k_4\phi)^{-5}. \quad (49)$$

Это простое уравнение оказывается наиболее точным из всех приближений (с максимальным отклонением от баз данных [9] не более 1%). Подстановка выражения (33) в (49) приводит к алгебраическому уравнению шестой степени для α_0 вида

$$\alpha_0(\alpha_0 + c_n - \rho k_4 k_n)^5 = \rho(\alpha_0 + c_n)^5.$$

Для систем с твердой сердцевиной

$$\alpha_0[(\alpha_0 + c_n)(1 - k_4\rho d) - \rho k_4 k_n(V - nd)]^5 = \rho(\alpha_0 + c_n)^5.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диаметр частиц r_0 занимает важное место в определении “размеров” сплошной среды [4].

Например, в приближении $\bar{\Delta}_1^{(n)} \approx V/N$ трудно провести различие между микромасштабными и крупномасштабными флуктуациями [4]. Если размер частицы является функцией от обобщенных динамических переменных, координат и импульсов центров частиц, то размер частиц представляет собой случайную внутреннюю термодинамическую величину. Это случайная величина, и исследовать ее надо именно как случайную величину. Размер частиц в настоящей работе представлен функцией от переменных взаимодействия между частицами. После подстановки полученных в настоящей работе выражений для среднего размера частиц в соотношения для среднего собственного объема частиц, для уравнения состояния получается новое уравнение, иногда трансцендентное, многоуровневое (от этих величин зависит и параметр, выражающий отношение остаточных членов). Решать такого рода уравнения можно при различных приближениях, зависящих от физической ситуации, исследуемой системы и пр.

В различных приложениях результаты настоящей работы можно использовать для систем, описываемых распределением Гиббса. Например, в

задачах физической химии — в той мере, в которой для них справедлива гиббсовская статистика. Полученные результаты могут оказаться полезными при исследовании ряда задач термодинамических свойств веществ. Основные результаты гиббсовской статистической физики (образование кластеров и различные приближения для уравнения состояния, отрицательность зависимости $\partial P/\partial v$, фазовые переходы, теория флуктуаций и т.д.) находят соответствие в определении эффективного объема частиц. Сопоставление результатов настоящей работы и работы [18] показывает их соответствие.

Размер частиц зависит от взаимодействий в системе. В настоящей работе рассмотрены гиббсовские распределения и равновесные состояния. Не оценивается возможное влияние неравновесных эффектов на размер частиц. Показательное распределение для размеров частиц получено из гиббсовской статистики. Если же исходить, например, из распределений Цаллиса [30], то распределение для размеров частиц будет иметь степенной характер.

В [9] размеры частиц учитываются при помощи задания различного вида фактора исключения. В настоящей работе проводится учет размеров частиц при помощи строгих соотношений статистической физики. Учет конечности размеров частиц и выражений (15), (33), $a\bar{\Delta}_1^{(n)2} + b\bar{\Delta}_1^{(n)} + c = 0$, $\bar{\Delta}_1^{(n)} \approx \frac{a_1}{2a} \left[\sqrt{1 + \frac{4a}{\alpha_n a_1}} - 1 \right] \approx \frac{1}{\alpha_n} \left(1 - \frac{a}{\alpha_n a_1} \right)$ приводит к уравнениям состояния систем с ненулевой плотностью, пригодных для описания плотных систем. Сопоставление с экспериментальными данными, например, уравнения Ван-дер-Ваальса приводит к выводу о зависимости от давления параметра, связанного с размером частиц. Такая зависимость учитывается в настоящей работе, например, при переходе от уравнения (37) к уравнениям (38), (39). И в других уравнениях состояния плохо определенная постоянная величина собственного объема частиц заменяется функцией давления, температуры и потенциала взаимодействия в системе. Зависимость собственного объема частиц от фактора сжимаемости приводит к уравнению для давления. Выражение для c_n (24) приближенное. Можно записать более точные выражения. Выражения для c_y и $c_{\bar{y}}$ из (24), (33) записываются через вириальные коэффициенты (см. Приложение). Точное выражение для $\alpha_n = \alpha_0 + c_n$ (27) неизвестно и зависит от активности. Подход данной работы, учет явных соотношений для размеров частиц, можно рассматривать как повышение точности описания. Само соотношение для среднего размера частиц (15) можно рассматривать как уравнение состояния.

Уравнения состояния для систем с твердой сердцевиной позволяют найти зависимости тер-

модинамических параметров от величины твердой сердцевинки d . Роль объема частиц в [9] и других работах, в которых рассматривается объем частиц, здесь играет величина d . В настоящей работе не получены новые уравнения состояния. Проводится уточнение известных уравнений состояния, своеобразная надстройка над ними.

Надо заметить, что в предлагаемом подходе содержится много возможностей для дальнейшего исследования уравнений состояния, не затронутых в настоящей работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Получение приближенных выражений (25), (26).

Получим более простое выражение для $\bar{\Delta}_1^{(n)}$ (15). В (15) зададим остаточный член ряда Маклорена в форме Лагранжа $R_n(x) = e^{\theta_n x} x^{n+1}/(n+1)!$. Тогда

$$\frac{R_n(x)}{R_{n-1}(x)} = \frac{e^x - \sum_{k=0}^n x^k/k!}{e^x - \sum_{k=0}^{n-1} x^k/k!} = 1 - \frac{x^n/n!}{R_{n-1}(x)} =$$

$$= 1 - e^{-\theta_{n-1}x} = \frac{x}{n+1} e^{x(\theta_n - \theta_{n-1})},$$

$$e^{-\theta_{n-1}x} = 1 - \alpha_n \bar{\Delta}_1^{(n)}. \quad (50)$$

Подставляя (51) в (50), получаем

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{V}{n+1} \frac{(1 - \alpha_n \bar{\Delta}_1^{(n)})}{(1 - \alpha_{n+1} \bar{\Delta}_1^{(n+1)})}. \quad (52)$$

Так как $R_n = \gamma(n+1, x) e^x/n!$, $\gamma(n+1, x) = \int_0^x e^{-t} t^n dt$, то и

$$e^{-\theta_{n-1}x} = \frac{x^n}{n! R_{n-1}(x)} = \frac{x^n}{n \gamma(n, x) e^x},$$

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{1}{n \alpha_n} \frac{\gamma(n+1, x)}{\gamma(n, x)}.$$

Выражение (52) связывает $\bar{\Delta}_1^{(n)}$ с $\bar{\Delta}_1^{(n+1)}$.

Продифференцируем выражение (15) по α_n :

$$\frac{\partial \bar{\Delta}_1^{(n)}}{\partial \alpha_n} = -\frac{1}{\alpha_n} \bar{\Delta}_1^{(n)} + \frac{1}{\alpha_n} \left(V + \alpha_n \frac{\partial V}{\partial \alpha_n} \right) \left(1 - \frac{\bar{\Delta}_1^{(n)}}{\bar{\Delta}_1^{(n-1)}} \right). \quad (53)$$

Так как $\frac{\partial R_n(x)}{\partial x} = R_{n-1}(x)$,

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{1}{\alpha_n} \left(1 - \frac{x^n e^{-x}}{n \gamma(n, x)} \right). \quad (54)$$

Полагаем, что

$$\frac{\partial(V\alpha_n)}{\partial \alpha_n} = V + \alpha_n \frac{\partial V}{\partial \alpha_n} = V \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right),$$

$$v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}, \quad (55)$$

где $v = V/N$, $\rho = 1/v = N/V$. В (55) предполагается $\partial b_2 / \partial V = 0$, $N = \text{const}$.

Дифференцируя по α_n соотношение (52) и используя выражения (15), (52), (53), (55), записываем квадратное уравнение для $\bar{\Delta}_1^{(n)}$ вида

$$a \bar{\Delta}_1^{(n)2} + b \bar{\Delta}_1^{(n)} + c = 0,$$

$$a = \frac{\partial \alpha_{n+1}}{\partial \alpha_n} \left(1 + \frac{\rho \alpha_{n+1}}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) - \frac{1}{(n+1)} \left(1 + \frac{n \alpha_n}{\alpha_{n-1}} \right) \times$$

$$\times \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right),$$

$$b = -\frac{\partial \alpha_{n+1}}{\partial \alpha_n} \frac{1}{\alpha_n} \left(1 + \frac{\rho \alpha_{n+1}}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) - \frac{1}{(n+1)} \frac{1}{\alpha_n} +$$

$$+ \frac{1}{\alpha_{n-1}} \frac{n}{n+1} \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) + a_1,$$

$$c = -\frac{a_1}{\alpha_n}, \quad a_1 = \frac{V}{n+1} \times$$

$$\times \left[-\frac{\partial \alpha_{n+1}}{\partial \alpha_n} \left(1 + \frac{\rho \alpha_{n+1}}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) + \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) \right]. \quad (56)$$

В (57) $\alpha_n = \alpha_0 + c_n$ (15),

$$\frac{\partial \alpha_{n+1}}{\partial \alpha_n} = \frac{\partial \alpha_{n+1} / \partial \alpha_0}{\partial \alpha_n / \partial \alpha_0} \Big|_{b_2, \rho} + \frac{\partial c_{n+1} / \partial (2b_2)}{\partial c_n / \partial (2b_2)} \Big|_{\alpha_0, \rho} +$$

$$+ \frac{\partial c_{n+1} / \partial \rho}{\partial c_n / \partial \rho} \Big|_{b_2, \alpha_0} = 1 + \frac{(n+1)c_n}{nc_{n-1}} + \frac{c_{n+1}}{c_n}.$$

Можно записать точное решение уравнения (56). Если рассматривать системы большого объема V , то в выражении для b из (56) пренебрегаем всеми слагаемыми, кроме $a_1 \sim V$, положив $b \approx a_1$. Тогда

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} \approx \frac{a_1}{2a} \left[\sqrt{1 + \frac{4a}{\alpha_n a_1}} - 1 \right] \approx \frac{1}{\alpha_n} \left(1 - \frac{a}{\alpha_n a_1} \right). \quad (57)$$

В (57) использовано разложение $\sqrt{1 + \frac{4a}{\alpha_n a_1}} = 1 + \frac{2a}{\alpha_n a_1} - \frac{2a^2}{\alpha_n^2 a_1^2} + \dots$ и учтено, что $\frac{a}{\alpha_n a_1} \sim \frac{1}{V}$ малая величина. Таким образом, получено приближенное выражение для $\frac{x^n e^{-x}}{n \gamma(n, x)} \approx \frac{a}{\alpha_n a_1}$ из (54).

Покажем, как получаются приближенные выражения (25), (26). При $n=1$, $\alpha_1 = \frac{P(z_1)}{k_B T} = \alpha_0 + (y_{1r} - 1)\rho$, $\alpha_0 = \frac{P(z)}{k_B T}$. Проинтегрируем это

выражение по r и разделим на V . Для однородного случая $\frac{P(z_1)}{k_B T} = \alpha_0 + 2b_2 \rho$, $\alpha_0 = \frac{P(z)}{k_B T}$. Такую же операцию проведем с выражением $\frac{P(z_1 y_2)}{k_B T} = \frac{P(z_1)}{k_B T} + (y_{2r} - 1)\rho(z_1)$, $\frac{P(z_1 y_2)}{k_B T} = \frac{P(z_1)}{k_B T} + 2b_2 \rho(z_1)$. Из (4), (28) получаем

$$\rho(z_1) = y_{1r} \rho(z) = \rho(1 + 2b_2),$$

$$\rho(z_1 y_2) = y_{2r} \rho(z_1) = \rho(1 + 2(2b_2) + (2b_2)^2).$$

Последовательно приходим к выражениям (25), (26).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фортон В.Е.* Уравнения состояния вещества: от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: Физматлит, 2013. 493 с.
2. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. 485 с.
3. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
4. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая теория открытых систем. Т. 1. М.: Янус, 1995. 624 с.
5. *Stocker H., Greiner W.* High Energy Heavy Ion Collisions – Probing the Equation of State of Highly Excited Hadronic Matter // *Phys. Rep.* 1986. V. 137. P. 277.
6. *Gorenstein M.I., Kostyuk A.P., Krivenko Ya D.* Van der Waals Excluded Volume Model of Multicomponent Hadron Gas // *J. Phys. G.* 1999. V. 25. P. 75.
7. *Галибин Н.С.* Экспоненциальная форма вириального уравнения состояния // *ТВТ.* 2011. Т. 49. № 2. С. 207.
8. *Воробьев В.С., Анфельбаум Е.М.* Обобщенные законы подобия на основе некоторых следствий уравнения Ван-дер-Ваальса // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 2. С. 186.
9. *Русанов А.И.* Новый подход к уравнению состояния флюидных систем, основанный на концепции фактора исключения // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 2. С. 126.
10. *Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А.* Вязкость и структура дисперсных систем // *Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия.* 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
11. *Аникеев А.В., Медведев Н.Н.* О причине высокой плотности гидроциклогексана // *Журнал структурной химии.* 2011. Т. 52. № 3. С. 513.
12. *Чеботарева Н.А., Курганов Б.И., Ливанова Н.Б.* Биохимические эффекты молекулярного краудинга // *Биохимия.* 2004. Т. 69. № 11. С. 1522.
13. *Chempath Sh., Pratt L.R., Paulaitis M.E.* Quasi-chemical Theory with a Soft Cutoff. arXiv:0811.0583v1 [physics.chem-ph].
14. *Bansal A., Parambathu A.V., Asthagiri D., Cox K.R., Chapman W.G.* Thermodynamics of Mixtures of Patchy and Spherical Colloids of Different Sizes: A Multi-body Association Theory with Complete Reference Fluid Information. arXiv:1701.02839v1 [cond-mat.soft].
15. *Suhonen E., Sohlo S.* Three-phase Description of Strongly Interacting Matter // *J. Phys. G: Nucl. Phys.* 1987. V. 13. P. 1487.
16. *Mishra M., Singh C.P.* Effect of Geometrical Size of the Particles in a Hot and Dense Hadron Gas // *Phys. Rev. C.* 2007. V. 76. 024908.
17. *Cleymans J., Satz H., Suhonen E., von Oertzen D.W.* Strangeness Production in Heavy Ion Collisions at Finite Baryon Density // *Phys. Lett. B.* 1990. V. 242. P. 111.
18. *Анчишкин Д.В.* Эффект конечного размера частиц в приближении среднего поля // *ЖЭТФ.* 1992. Т. 102. С. 369.
19. *Лаврик Н.Л., Волошин В.П.* О плотности вероятности распределения ближайших соседних молекул // *ЖФХ.* 1996. Т. 70. № 6. С. 1140.
20. *Шубин А.В.* Геометрическое условие для предела плотности идеализированной модели жидкости // *ЖФХ.* 1996. Т. 70. № 4. С. 763.
21. *Иванчик И.И.* Аналитическое представление уравнения состояния в классической статистической механике // *ТМФ.* 1996. Т. 108. № 1. С. 135.
22. *Дуров В.А.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.
23. *Zubarev D.N.* Non-equilibrium Statistical Thermodynamics. N.Y.: Consultants Bureau, 1974.
24. *Stratonovich R.L.* Nonlinear Non-equilibrium Thermodynamics. Heidelberg: Springer, 1992.
25. *Рязанов В.В.* Моделирование статистических систем. I. Общая характеристика метода // *Украинский физический журнал.* 1978. Т. 23. № 6. С. 965.
26. *Рязанов В.В.* Функциональные соотношения для производящего функционала иерархических гиббсовских систем // *Украинский физический журнал.* 1985. Т. 30. № 11. С. 1754.
27. *Рязанов В.В.* Описание статистических систем при помощи обобщенного пуассоновского распределения для числа элементов. В сб. *Физика жидкого состояния.* Киев: Вища школа, 1982. №10. С. 123.
28. *Градиштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.
29. *Ryazanov V.V.* Distribution of Size Particles in the Gibbs System. arXiv/cond-mat/1711.08316.
30. *Tsallis C.* Introduction to Non-extensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World. N.Y.: Springer, 2009. 381 p.

УДК 539.2

ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА РАСПЛАВА НИКЕЛЯ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Р. М. Хуснутдинов^{1, 2, *}, Р. Р. Хайруллина¹, А. Л. Бельтюков^{1, 2},
И. В. Стерхова^{1, 2}, А. А. Суслов², В. И. Ладьянов², А. В. Мокшин^{1, 2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, Казань, Россия

²Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

*E-mail: khrm@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

В работе исследуются локальные структурные особенности, микроскопическая динамика и транспортные свойства равновесного и переохлажденного расплава никеля. Комплексное изучение соответствующих физических свойств расплава никеля выполнено с помощью крупномасштабных молекулярно-динамических исследований, экспериментов по дифракции рентгеновских лучей и по вискозиметрии методом крутильных колебаний. Получено хорошее согласие результатов рентгеноструктурного анализа равновесного расплава никеля с результатами моделирования молекулярной динамики при различных ЕАМ-потенциалах и экспериментальными данными по дифракции нейтронов. Установлено, что в жидком никеле вклад парной корреляционной энтропии в избыточную конфигурационную энтропию составляет ~60% в высокотемпературной области и ~80% в окрестности и ниже температуры плавления. Обнаружено хорошее согласие результатов моделирования транспортных характеристик (коэффициентов самодиффузии и вязкости) расплава никеля в широкой области температур с имеющимися экспериментальными данными и результатами по вискозиметрии. Показано, что результаты моделирования, полученные со всеми рассмотренными потенциалами межатомного взаимодействия, корректно воспроизводятся модифицированным соотношением Стокса–Эйнштейна, полученным в рамках масштабных преобразований Розенфельда.

DOI: 10.31857/S0040364423020096

ВВЕДЕНИЕ

Знание транспортных свойств, таких как вязкость и диффузия равновесных и переохлажденных металлических расплавов, важно как для фундаментальных теорий, так и для технологических приложений [1]. Например, процессы переноса играют ключевую роль в различных методах обработки материалов, включающих процессы затвердевания и стеклообразования, а также в способах управления скоростью химических реакций. Измерение коэффициента самодиффузии жидкости представляет собой сложную задачу из-за высокой чувствительности явления к внешним возмущениям, например эффектам конвекции. В то же время, вопреки наличию большого количества экспериментальных методов определения вязкости жидкостей, методы, подходящие для высокотемпературных расплавов, таких как жидкие переходные металлы и жидкие полупроводники, ограничены низкой вязкостью металлов, их химической реакционной способностью и высокими температу-

рами плавления [2]. При этом, несмотря на экспериментальные ограничения в измерении коэффициентов переноса, предпринимаются попытки описать эти свойства с помощью различных теорий [3–7] и компьютерного моделирования [8–12]. Данные исследования в некоторой степени расширили представления о механизмах протекания транспортных процессов в жидкостях. Например, универсальные законы масштабирования, предложенные Дзугутовым [13] и Розенфельдом [14], позволили понять свойства переноса с точки зрения структуры и термодинамики равновесной жидкости. Связи между структурой, термодинамикой и транспортными свойствами, устанавливаемые универсальными законами подобия, облегчают изучение транспортных свойств жидких металлов с высокими температурами плавления, таких как, например, жидкие переходные металлы. Одновременно не до конца понятно, как коэффициенты переноса зависят от строения и термодинамики переохлажденных жидкостей. Поэтому вопрос о том, можно ли предсказывать

динамические свойства по термодинамическим или структурным особенностям переохлажденной жидкости, является интересным, но не столь очевидным [3]. Таким образом, задача нахождения соотношений между транспортными коэффициентами и структурными свойствами переохлажденной жидкости остается одной из самых сложных задач в области теплофизики конденсированных сред [15].

В данной работе выполнены рентгеноструктурный анализ, экспериментальные измерения вязкости и моделирование молекулярной динамики расплава никеля в широкой области температур, включая равновесное жидкое состояние и фазу переохлажденного расплава. Цель настоящего исследования заключается в уточнении данных по вязкости и самодиффузии равновесного и переохлажденного никеля, а также в определении влияния локальных структурных особенностей на транспортные свойства и коллективную динамику в жидких переходных металлах.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данном разделе представлено описание экспериментальных методик по определению локальных структурных особенностей и измерению вязкости расплава никеля с помощью экспериментов по дифракции рентгеновских лучей и по вискозиметрии.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ расплава никеля был выполнен на высокотемпературном рентгеновском θ – θ -дифрактометре ДАРВ в M_0K_α -излучении при использовании графитового монохроматора на первичном пучке при температурах 1773, 1823, 1873 и 1923 К. Съемка проводилась в корундовом тигле в атмосфере очищенного гелия после предварительного вакуумирования до 10^{-6} мм рт.ст. Измерения выполнялись в режиме набора импульсов с дискретным шагом по 2θ : 0.5° в интервале 5° – 18° , 0.2° в интервале 18° – 21° , 0.5° в интервале 21° – 45° , 1° в интервале 45° – 90° . Время съемки в точке (60 с) подбиралось таким образом, чтобы статистическая погрешность на “хвосте” кривой не превышала 1%. Температура расплава поддерживалась с точностью ± 3 К с помощью высокочастотного регулятора температуры BPT-3. Полученные экспериментальные кривые интенсивности сглаживались методом Савицкого–Голя полиномом пятого порядка по 5–20 точкам (в зависимости от интервала съемки) с последующим расчетом структурного фактора и функции распределения с использованием программы PDFgetX3 [16].

Вискозиметрия. Кинематическая вязкость ν расплава никеля измерялась методом крутильных колебаний [17] на автоматизированной установке с оптической системой регистрации [18]. Образцы расплава никеля получались в печи вискозимет-

ра в атмосфере высокочистого гелия в температурном диапазоне $T = [1704; 1974]$ К (температура плавления $T_m = 1728$ К), который охватывает области равновесной жидкой фазы и переохлажденного состояния¹. Температурные зависимости вязкости получены в режимах нагрева и последующего охлаждения до начала кристаллизации расплава. При каждой температуре перед началом измерений проводилась изотермическая выдержка в течение 15 мин. Значения кинематической вязкости и погрешности ее определения вычислялись по методикам, изложенным в работах [19, 20]. Общая относительная погрешность определения вязкости не превышает 4% при погрешности единичного эксперимента не более 2%. Сдвиговая вязкость $\eta = \nu\rho$ пересчитана на основе экспериментальных данных о плотности расплава никеля [21].

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование молекулярной динамики (МД) расплава никеля выполнялось в NpT -ансамбле при давлении $p = 1.0$ бар для диапазона температур² $T = [1200; 3000]$ К в программном комплексе LAMMPS [22]. Рассматривались две системы, взаимодействия между атомами которых осуществлялись с помощью потенциалов “погруженного атома” (EAM-потенциалов) [23] и [24] соответственно. Моделируемые системы состояли из $N = 32\,000$ атомов, заключенных в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Расплавы с заданными температурами были получены быстрым охлаждением из высокотемпературного равновесного состояния при $T = 3000$ К. Скорость охлаждения систем составила $\gamma = 1.0$ К/пс. Интегрирование уравнений движений атомов выполнялось с помощью алгоритма Верле в скоростной форме с временным шагом 1.0 фс [25]. Для приведения систем в состояние термодинамического равновесия программой было выполнено 1.5×10^7 временных шагов и 2×10^8 шагов для расчета временных корреляционных функций и коэффициентов переноса (диффузии и вязкости).

ТРАНСПОРТНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ЗАКОНЫ МАСШТАБИРОВАНИЯ

Масштабное соотношение Дзугутова для коэффициента самодиффузии. Дзугутов определил приведенный коэффициент самодиффузии следующим образом [13]:

$$D_z^* = \frac{D}{\Gamma\sigma^2}.$$

¹ Переохлаждение расплава никеля составило свыше 20 градусов.

² Переохлаждение расплавов никеля в численном эксперименте составило свыше 520 градусов.

Здесь Γ – частота столкновений, которая согласно теории Энскога определяется соотношением [26]

$$\Gamma = 4\sigma^2 g(\sigma) \rho \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где σ – эффективный диаметр твердой сферы (в реальных системах величина σ может определяться как положение первого максимума в функции радиального распределения частиц $g(r)$), ρ – концентрация частиц в системе, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана, m – масса атома. В рамках данного подхода может быть получено следующее универсальное масштабное соотношение:

$$D_Z^* = 0.049e^{S_{ex}}. \quad (1)$$

Здесь S_{ex} – избыточная конфигурационная энтропия в единицах k_B , определяемая как разность энтропии жидкости и энтропии идеального газа при тех же значениях плотности ρ и температуры T

$$S_{ex}(\rho, T) \equiv S(\rho, T) - S_{id}(\rho, T).$$

Вследствие того, что жидкость является более упорядоченной, чем идеальный газ, избыточная конфигурационная энтропия – величина отрицательная. Энтропия S_{ex} может быть разложена по различным вкладам

$$S_{ex} = S_2 + S_3 + \dots = \sum_{n=2}^{\infty} S_n. \quad (2)$$

Здесь $S_2, S_3, \dots, S_n$ – двух-, трех-, ..., n -частичные вклады в избыточную энтропию S_{ex} . Первые два члена в уравнении (2) определяются через функции радиального распределения двух- и трехчастичных вкладов [27]

$$S_2 = -2\pi\rho \int_0^{\infty} [g(r) \ln(g(r)) - (g(r) - 1)] r^2 dr, \quad (3)$$

$$S_3 = -\frac{4\pi^2 \rho^2}{3} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left[g_3(r_1, r_2, r_3) \times \right. \\ \left. \times \ln \left(\frac{g_3(r_1, r_2, r_3)}{g_3(r_1)g_3(r_2)g_3(r_3)} \right) - g_3(r_1, r_2, r_3) - \right. \\ \left. - g(r_1) - g(r_2) - g(r_3) + g(r_1)g(r_2) + \right. \\ \left. + g(r_1)g(r_3) + g(r_2)g(r_3) + 1 \right] r_1 r_2 r_3 dr_1 dr_2 dr_3, \quad (4)$$

где трехчастичная функция распределения может быть приближено оценена в рамках суперпозиционного приближения Кирквуда [28]

$$g_3(r_1, r_2, r_3) \approx g_3(r_1, r_2) g_3(r_1, r_3) g_3(r_2, r_3). \quad (5)$$

Приближение $S_{ex} \approx S_2$ обычно применяется в случае систем, описываемых парными сферическими симметричными потенциалами, где вклад парной корреляционной энтропии S_2 в избыточную энтропию может достигать 80–90%. В то же время в системах, описываемых многочастичными потенциалами и потенциалами, содержащими

угловые зависимости, вклад парной энтропии S_2 в полную энтропию системы заметно уменьшается [29–31].

Закон масштабирования вязкости Ли. По аналогии с масштабными преобразованиями Дзугутова для самодиффузии жидкости, Ли с соавторами [32] определили редуцированный коэффициент сдвиговой вязкости как

$$\eta_L^* = \eta \frac{\sigma}{\Gamma m},$$

что позволило получить соотношение между вязкостью и избыточной энтропией в виде

$$\eta_L^* = 0.035e^{-0.55S_{ex}}. \quad (6)$$

Законы масштабирования Розенфельда. Масштабные преобразования Розенфельда для коэффициентов переноса базируются на макроскопических параметрах системы, определяемых по плотности ρ и температуре T . Такое описание становится возможным, когда в качестве масштабных единиц выступают среднее расстояние между

частицами $d = \rho^{-\frac{1}{3}}$ и тепловая скорость частицы $\vartheta = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$. Так, приведенные выражения для коэффициента самодиффузии D , вязкости η и теплопроводности λ принимают вид

$$D_R^* = D \frac{\rho^{\frac{1}{3}}}{(k_B/m)^{1/2}},$$

$$\eta_R^* = \eta \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{(mk_B T)^{1/2}},$$

$$\lambda_R^* = \lambda \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{k_B (k_B/m)^{1/2}}.$$

В соответствии с ними могут быть найдены выражения, связывающие транспортные коэффициенты с избыточной конфигурационной энтропией системы [14]:

$$D_R^* \approx 0.6e^{0.8S_{ex}}, \quad (7)$$

$$\eta_R^* \approx 0.2e^{-0.8S_{ex}}, \quad (8)$$

$$\lambda_R^* \approx 1.5e^{-0.5S_{ex}}.$$

В равновесных жидкостях для определения вязкости по коэффициенту самодиффузии (либо же, наоборот, величины самодиффузии через коэффициент вязкости) часто используется соотношение Стокса–Эйнштейна. В рамках масштабных преобразований Розенфельда соотношение Стокса–Эйнштейна для приведенных коэффициентов принимает вид [29]

$$D_R^* \eta_R^* = \frac{1}{c\pi}, \quad (9)$$

где c — некоторая безразмерная постоянная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты по дифракции рентгеновских лучей для статистического структурного фактора $S(k)$ жидкого никеля при различных температурах в сравнении с результатами моделирования на основе двух потенциалов межатомного взаимодействия и экспериментальных данных по дифракции нейтронов. Статистический структурный фактор $S(k)$ — измеряемая величина, которая определяется в экспериментах по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей. Здесь k — волновое число. Как видно из рисунка, результаты рентгеноструктурного анализа, экспериментальные данные по дифракции нейтронов [33] и результаты моделирования молекулярной динамики с ЕАМ-потенциалами [23, 24] хорошо согласуются друг с другом и верно воспроизводят структурные особенности равновесного расплава никеля.

Коэффициент самодиффузии расплава никеля определялся на основе данных моделирования молекулярной динамики по соотношению Эйнштейна

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \frac{1}{t} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle,$$

где $r_i(t)$ — радиус-вектор положения i -го атома в момент времени t , угловые скобки обозначают осреднение по ансамблю частиц и по временным выборкам. Величина коэффициента самодиффузии рассчиты-

валась в результате статистически осредненных измерений по 2000 независимых выборок.

Сдвиговая вязкость находилась с помощью соотношения Кубо–Грина [34]

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle dt, \quad (10)$$

где V — объем системы, $\sigma_{\alpha\beta}$ — недиагональные компоненты тензора напряжений. С учетом того, что при понижении температуры затухание автокорреляционной функции тензора напряжений замедляется, временной интервал, используемый при интегрировании в уравнении (10), увеличивался с 10 до 100 пс. Величина коэффициента сдвиговой вязкости η рассчитывалась в результате статистически осредненных измерений по 100 000 независимых выборок. Сравнение результатов моделирования с имеющимися экспериментальными данными по самодиффузии D расплава никеля представлено на рис. 2а. Результаты авторских расчетов имеют подобную температурную зависимость для значений коэффициента D . В то же время результаты моделирования для обоих потенциалов [23, 24] несколько превышают имеющиеся экспериментальные значения [35, 36] на ~36% и ~20% соответственно.

На рис. 2б представлены результаты вискозиметрии и моделирования молекулярной динамики, а также экспериментальные данные [37, 38] для температурной зависимости η . Рассчитанные значения вязкости находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами. Некоторые расхождения полученных результатов с экспериментальными данными [37, 38], которые наблюдаются в области низких температур, могут объясняться различиями в специфике протоколов

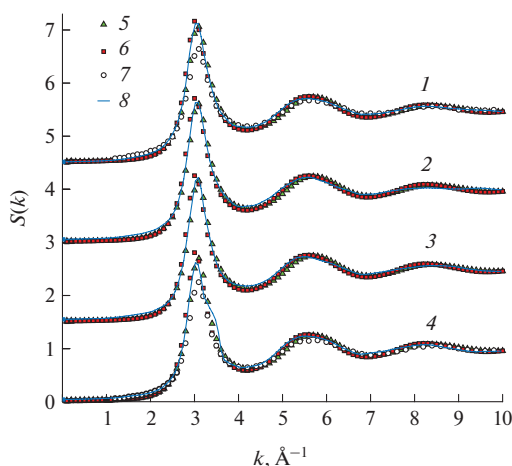


Рис. 1. Статический структурный фактор жидкого никеля при различных температурах: 1 — $T = 1923$ К, 2 — 1873, 3 — 1823, 4 — 1773; 5 — результаты моделирования с ЕАМ-потенциалами [23], 6 — [24]; 7 — экспериментальные данные по дифракции нейтронов при $T = 1765, 1905$ К [33]; 8 — экспериментальные результаты по дифракции рентгеновских лучей.

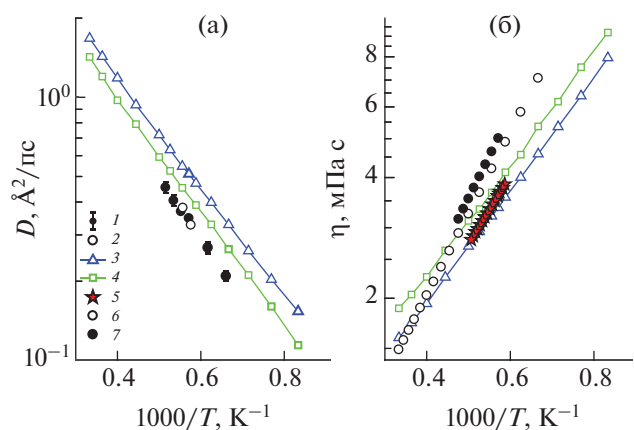


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии (а) расплава никеля: 1 — экспериментальные данные [35], 2 — [36], 3 — результаты моделирования молекулярной динамики с ЕАМ-потенциалами [23], 4 — [24]; (б) — зависимость сдвиговой вязкости жидкого никеля от обратной температуры: 5 — экспериментальные результаты данной работы, 6 — [37], 7 — [38].

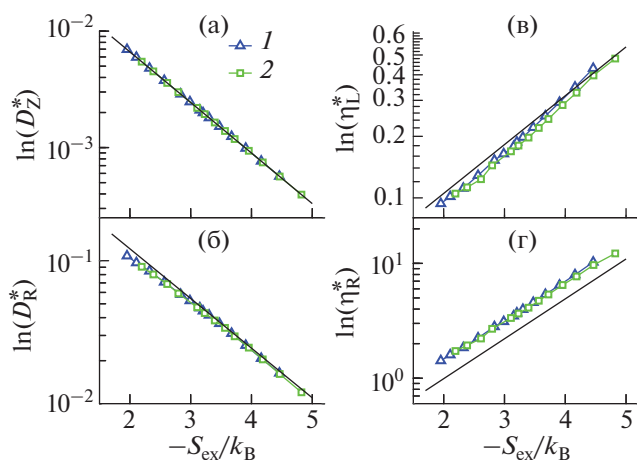


Рис. 3. Зависимости приведенного коэффициента самодиффузии от избыточной энтропии (а), (б): линии — расчет по (1), (7) соответственно; (в), (г) — приведенная вязкость как функция S_{ex} : линии — расчет по (6), (8); 1 — результаты моделирования молекулярной динамики с ЕАМ-потенциалами [23], 2 — [24].

охлаждения при моделировании и в эксперименте (скорости охлаждения, время выдержки и др.).

На рис. 3 представлены результаты моделирования для редуцированных коэффициентов самодиффузии и вязкости равновесного переохлажденного никеля от избыточной конфигурационной энтропии, приведенные в соответствии с масштабными преобразованиями Дзугутова (1), Ли (6) и Розенфельда (7), (8). Энтропия системы рассчитывалась на основе данных моделирования молекулярной динамики с помощью соотношений (2)–(4). Трехчастичная функция распределения частиц рассчитана на основе парной корреляционной функции в рамках суперпозиционного приближения Кирквуда (5). Зависимость самодиффузии от конфигурационной энтропии хорошо описывается как масштабными преобразованиями Дзугутова, так и соотношением Розенфельда. В то же время вязкость, описываемая масштабными преобразованиями Ли, дает наилучшее согласие с результатами моделирования молекулярной динамики по сравнению с соотношениями Розенфельда.

На рис. 4а представлена температурная зависимость отношения двухчастичной корреляционной энтропии к полной энтропии системы. Видно, что в жидком никеле вклад парной корреляционной энтропии в избыточную конфигурационную энтропию составляет ~60% в высокотемпературной области и ~80% в окрестности и ниже температуры плавления.

Сравнение результатов моделирования с двумя ЕАМ-потенциалами [23, 24] и теоретических расчетов (9) по модифицированному соотноше-

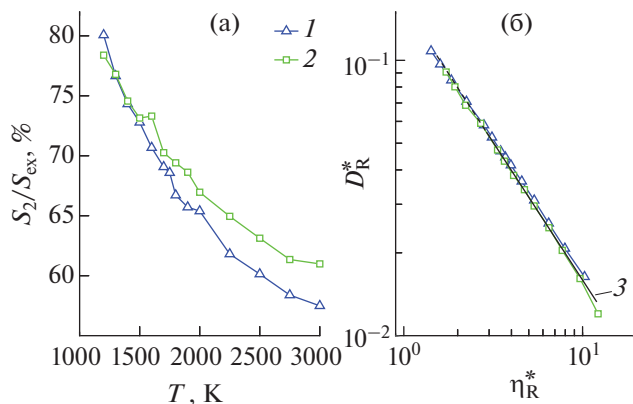


Рис. 4. Вклад двухчастичной корреляционной энтропии в избыточную энтропию системы (а), расчет по соотношению Стокса–Эйнштейна в рамках масштабных преобразований Розенфельда (б); 1 — результаты моделирования молекулярной динамики с ЕАМ-потенциалами [23], 2 — [24]; 3 — результаты теоретических расчетов по (9) при $c = 2$.

нию Стокса–Эйнштейна в рамках масштабных преобразований Розенфельда представлено на рис. 4б. Установлено, что независимо от выбора потенциала межатомного взаимодействия результаты моделирования достаточно корректно описываются уравнением (9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены крупномасштабные молекулярно-динамические исследования, рентгеноструктурный анализ и эксперименты по вискозиметрии равновесного и переохлажденного расплава никеля. Найдено хорошее согласие результатов рентгеноструктурного анализа равновесного никеля с результатами моделирования молекулярной динамики с различными ЕАМ-потенциалами и экспериментальными данными по дифракции нейтронов. Рассчитаны парные и многочастичные вклады в избыточную конфигурационную энтропию системы. Установлено, что в жидком никеле вклад парной корреляционной энтропии в полную энтропию составляет ~60% в высокотемпературной области и ~80% в окрестности и ниже температуры плавления. Обнаружено хорошее согласие результатов моделирования коэффициентов самодиффузии и вязкости никеля в широкой области температур с имеющимися экспериментальными данными и результатами по вискозиметрии. Показано, что независимо от выбора потенциала межатомного взаимодействия результаты моделирования достаточно корректно описываются модифицированным соотношением Стокса–Эйнштейна, полученным в рамках масштабных преобразований Розенфельда.

Молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского феде-

рального университета. Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 22-22-00508).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balucani U., Zoppi M.* Dynamics of the Liquid State. Oxford: Clarendon Press, 1994. 178 p.
2. *Iida T., Guthrie R.I.L.* The Physical Properties of Liquid Metals. Oxford: Oxford Sci. Publ., 1988. 288 p.
3. *Götze W.* Complex Dynamics of Glass Forming Liquids. A Mode-coupling Theory. Oxford: Oxford University Press. 2009. 656 p.
4. *Polychroniadou S., Antoniadis K.D., Assael M.J., Bell I.H.* A Reference Correlation for the Viscosity of Krypton from Entropy Scaling // *Int. J. Thermophys.* 2022. V. 43. P. 6.
5. *Хуснутдинов Р.М., Мокишин А.В., Бельтюков А.Л., Олянина Н.В.* Вязкость расплава кобальта: эксперимент, моделирование и теория // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 2. С. 211.
6. *Li N., Wang X.H., Gao N., Chen G.M.* Simple Direct Relationship between Scaled Viscosity and a Dimensionless Calorimetric Parameter for Saturated Liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. P. 1494.
7. *Blodgett M.E., Egami T., Nussinov Z., Kelton K.F.* Proposal for Universality in the Viscosity of Metallic Liquids // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 13837.
8. *Saliou A., Jarry P., Jakse N.* Excess Entropy Scaling Law: A Potential Energy Landscape View // *Phys. Rev. E.* 2021. V. 104. P. 044128.
9. *Karmkar R.C., Gosh R.C.* Validity of the Stokes–Einstein Relation in Liquid 3d Transition Metals for a Wide Range of Temperatures // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 328. P. 115434.
10. *Khrapak S.A., Khrapak A.G.* Excess Entropy and Stokes–Einstein Relation in Simple Fluids // *Phys. Rev. E.* 2021. V. 104. P. 044110.
11. *Khrapak S.A.* Diffusion, Viscosity, and Stokes–Einstein Relation in Dense Supercritical Methane // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 354. P. 118840.
12. *Nguyen P.T., Khennache S., Galliero G., Tran T., Tuong L., Nguyen P., Hoang H., Ho H.K.* Entropy Scaling for Viscosity of Pure Lennard–Jones Fluids and Their Binary Mixtures // *Comm. Phys.* 2022. V. 32. P. 187.
13. *Dzugutov M.* A Universal Scaling Law for Atomic Diffusion in Condensed Matter // *Nature.* 1996. V. 381. P. 137.
14. *Rosenfeld Y.* A Quasi-universal Scaling Law for Atomic Transport in Simple Fluids // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. V. 11. P. 5415.
15. *Bell I.H., Dyre J.C., Ingebrigtsen T.S.* Excess-entropy Scaling in Supercooled Binary Mixtures // *Nature Commun.* 2020. V. 11. P. 4300.
16. *Juhàs P., Davis T., Farrow C.L., Billinge S.J.L.* PDFgetX3: a Rapid and Highly Automatable Program for Processing Powder Diffraction Data into Total Scattering Pair Distribution Functions // *J. Appl. Crystallorg.* 2013. V. 46. P. 560.
17. *Швидковский Е.Г.* Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: Гостехиздат, 1955. 208 с.
18. *Beltyukov A.L., Ladyanov V.I.* An Automated Setup for Determining the Kinematic Viscosity of Metal Melts // *Instrum. Exp. Tech.* 2008. V. 51. P. 304.
19. *Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V., Beltyukov A.L., Olyanina N.V.* Viscosity and Structure Configuration Properties of Equilibrium and Supercooled Liquid Cobalt // *Phys. Chem. Liq.* 2008. V. 56. P. 561.
20. *Khusnutdinoff R.M.* Dynamics of Liquid Lithium Atoms: Time Scales and Dynamic Correlation Functions // *Acta Phys. Polonica A.* 2020. V. 137. P. 267.
21. *Хуснутдинов Р.М., Мокишин А.В., Бельтюков А.Л., Олянина Н.В.* Вязкость расплава кобальта: эксперимент, моделирование и теория // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 2. С. 211.
22. *Plimpton S.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. P. 1.
23. *Sheng H.W., Ma E., Kramer M.J.* Relating Dynamic Properties to Atomic Structure in Metallic Glasses // *JOM.* 2012. V. 64. P. 856.
24. *Bonny G., Pasianot R.C., Malerba L.* Fe–Ni Many-Body Potential for Metallurgical Applications // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2009. V. 17. P. 025010.
25. *Verlet L.* Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard–Jones Molecules // *Phys. Rev.* 1967. V. 159. P. 98.
26. *Chapman S., Cowling T.G.* The Mathematical Theory of Non-uniform Gases. Cambridge: Cambridge University Press, 1970. 448 p.
27. *Maffoli L., Clisby N., Frascoli F., Todd B.D.* Computation of the Equilibrium Three-particle Entropy for Dense Atomic Fluids by Molecular Dynamics Simulation // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. P. 164102.
28. *Kirkwood J.G., Boggs S.M.* The Radial Distribution Function in Liquids // *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. P. 394.
29. *Hoyt J.J., Asta M., Sadigh B.* Test of the Universal Scaling Law for the Diffusion Coefficient in Liquid Metals // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 594.
30. *Bell I.H., Dyre J.C., Ingebrigtsen T.S.* Excess-entropy Scaling in Supercooled Binary Mixtures // *Nature Commun.* 2020. V. 11. P. 4300.
31. *Khusnutdinoff R.M., Khairullina R.R., Beltyukov A.L., Lad'yanov V.I., Mokshin A.V.* Viscous Properties of Nickel-containing Binary Metal Melts // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2021. V. 33. P. 104006.
32. *Li G.X., Liu C.S., Zhu Z.G.* Excess Entropy Scaling for Transport Coefficients: Diffusion and Viscosity in Liquid Metals // *J. Non-Cryst. Solids.* 2005. V. 351. P. 946.
33. *Schenk T., Holland-Moritz D., Simonet V., Bellissent R., Herlach D.M.* Icosahedral Short-Range Order in Deeply Undercooled Metallic Melts // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 075507.
34. *Kirova E.M., Norman G.E.* Viscosity Calculations at Molecular Dynamics Simulations // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. V. 653. P. 012106.
35. *Meyer A., Stuber S., Holland-Moritz D., Heinen O., Unruh T.* Determination of Self-diffusion Coefficients by Quasielastic Neutron Scattering Measurements of Levitated Ni Droplets // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 092201.
36. *Chathoth S.M., Meyer A., Koza M.M., Juranyi F.* Atomic Diffusion in Liquid Ni, NiP, PdNiP, and PdNiCuP Alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4881.
37. *Iida T., Guthrie R.I.L.* The Thermophysical Properties of Metallic Liquids. V. 2. Predictive Models. Oxford: Oxford Press, 2015. 152 p.
38. *Assael M.J., Kalyva A.E., Antoniadis K.D., Banish R.M., Egry I., Wu J.T., Kaschnitz E., Wakeham W.A.* Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Antimony, Bismuth, Lead, Nickel and Silver // *High Temp.–High Press.* 2012. V. 41. P. 161.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ИМПАКТНОЙ СИНТЕТИЧЕСКОЙ СТРУЕ

© 2023 г. В. В. Леманов*, М. А. Пахомов**, В. И. Терехов***

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

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

***E-mail: pakhomov@ngs.ru*

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

Поступила в редакцию 07.06.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Проведено экспериментальное и численное исследование локального теплообмена в импактной синтетической струе на плоской пластине при вариации числа Рейнольдса и частоты импульсов. Изучены тепловые характеристики в точке торможения на поверхности преграды: мгновенные и пульсационные значения плотности теплового потока и спектр пульсаций теплового потока. В работе проведены измерения и численные расчеты локального коэффициента теплообмена при вариации расстояния до пластины, амплитуды и частоты пульсаций синтетической струи. Для локальных значений теплоотдачи выявлены зоны с максимальными мгновенными значениями теплового потока и коэффициента теплоотдачи. Максимальное значение осредненного по времени числа Нуссельта наблюдается в точке торможения синтетической импактной струи для всех исследованных расстояний до поверхности преграды. Качественно подобное распределение числа Нуссельта по радиальной координате соответствует таковому для нестационарных и стационарных импактных струй. Наибольшее значение осредненного теплового потока в точке торможения получено при $H/d = 4$, а наименьшее — при $H/d = 1$.

DOI: 10.31857/S0040364423020126

ВВЕДЕНИЕ

Одним из классических типов ограниченных струйных течений является импактная струя, т.е. струя, натекающая на преграду нормально или под углом к ней. Такие течения характеризуются экстремально большими значениями потоков тепло- и массообмена в районе точки торможения импактной струи. Изучению аэродинамики течения и теплообмена в турбулентных импактных струях посвящено большое количество работ (см. списки литературы в монографиях [1, 2] и в обзорных работах [3–6]). Импактные струи используются во многих практических приложениях (при охлаждении различных элементов энергетического оборудования, лопаток турбин, нанесении покрытий, сушке и закалке различных материалов и т.д.). Отметим, что большая часть исследований сфокусирована на изучении характеристик и тепломассопереноса в стационарных импактных струях.

Наряду с акустическим воздействием и закруткой потока одним из активных методов управления структурой течения и теплообменом является импульсная подача потока [7–9]. Другим типом активного управления течением и теплообменом является применение синтетических импактных струй (СИС) [9–12]. Синтетическая струя форми-

руется периодическими колебаниями диафрагмы внутри полости, что приводит к организации потока по типу “вдув–отсос” [12–14]. Вдув–отсос потока газа (жидкости) происходит без закачки дополнительной массы жидкости, что позволяет создавать довольно компактные устройства для локального охлаждения. Эта особенность делает СИС привлекательными для применения в целях интенсификации теплообмена, например, в элементах микроэлектроники и в других различных миниатюрных устройствах [15].

За последние 15 лет экспериментальному [10, 11, 16–18] и численному [11, 19–21] исследованию структуры течения и теплообмена в синтетических импактных струях посвящено довольно большое количество работ. Численные расчеты [11, 18–20] выполнены с применением RANS-подхода и $k-\omega$ SST-модели [22] на коммерческом CFD-пакете Fluent. Дополнительно в [21] используется $v2-f$ -модель турбулентности [23].

Основной целью работы являются экспериментальное и численное исследования СИС. Известна только одна публикация [11], посвященная одновременно экспериментальному и численному исследованию синтетических импактных струй. Сравнение результатов экспериментального и чис-

ленного моделирования, полученных с использованием современных инструментов, не только позволяет провести надежную апробацию разработанного численного алгоритма, но и приводит к новым данным по исследуемой проблеме. В настоящих экспериментах измеряются нестационарный локальный тепловой поток и спектры мощности пульсаций плотности теплового потока по длине поверхности. Эти данные получены с помощью современных пленочных датчиков теплового потока (ПДТП) с высоким пространственным и временным разрешением [24]. Экспериментальные данные о флуктуациях теплового потока на стенке и его спектрах в литературе до настоящего времени отсутствовали. Изучение мгновенных тепловых потоков и их пульсаций необходимо для оценки максимального термического напряжения во времени. Известно, что пиковые характеристики теплового потока могут значительно превышать средние значения, что представляет интерес при проектировании теплонапряженных устройств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД

Система формирования импактной синтетической струи состоит из генератора низкочастотных сигналов ГЗ-102 5, громкоговорителя 10 ГД-30В 1, плоской стальной пластины 2 толщиной 1.2 мм, медной пластины диаметром 190 мм и толщиной 50 мм 4, подогреваемой с помощью электрического нагревателя (рис. 1). Синтетическая струя генерировалась с помощью динамика через отверстие в пластине 2 диаметром $d = 7$ мм, толщина пластины $b = 1.2$ мм. Числа Рейнольдса составляли $Re_0 = U_0 d / \nu = 420 - 3800$, где U_0 – средняя по времени скорость потока за полупериод “вдува” синтетической струи, ν – кинематическая вязкость воздуха. Измерения и численные расчеты выполнены при постоянной температуре стенки $T_w = \text{const} = 320 - 330$ К. Миниатюрные ПДТП

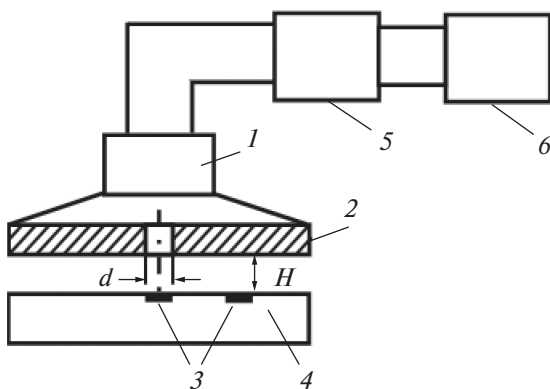


Рис. 1. Экспериментальный стенд: 1 – динамик, 2 – плоская пластина с отверстием, 3 – датчики теплового потока, 4 – медная плоская пластина с электрическим нагревателем, 5 – генератор сигналов, 6 – осциллограф.

размером $2.5 \times 2.5 \times 0.2$ мм³ позволяют проводить измерения в полосе частот до $f = 3$ кГц [24]. Система измерения ПДТП включала в себя многоканальный предварительный усилитель, аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и программу сбора данных на компьютере.

С помощью быстрого преобразования Фурье определялся спектр мощности пульсаций теплового потока. Локальные средние значения коэффициента теплоотдачи α рассчитывались по тепловому потоку Q и разности температур между поверхностью нагреваемой стенки T_w и воздушной струей на начальном участке T_0 . Измерения мгновенного значения скорости производились с помощью аппаратуры термоанемометра DISA 55M (миниатюрный зонд DISA 55P1), подсоединенной с помощью АЦП к компьютеру. Для наблюдения за сигналом, который подавался с генератора 5 на динамик, использовался осциллограф GDS-840S/C 6. Температуры пластины и струи измерялись хромель-копелевыми термопарными проводами диаметром 0.2 мм, термоЭДС регистрировался вольтметром Щ-301-1. Неопределенности измерения основных параметров СИС составили: $\delta(f) = 1\%$, $\delta(Re_0) = 5.3\%$, $\delta(q) = 2.6\%$, $\delta(Nu) = 5.7\%$. Здесь Nu – число Нуссельта, q – осредненные пульсации теплового потока.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания динамики и теплопереноса нестационарного осесимметричного импактного течения применяется система осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье–Стокса (URANS) [25]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{U}) &= 0, \\ \frac{D(\rho \mathbf{U})}{Dt} &= -\nabla P + \nabla[\mu(\nabla \mathbf{U}) + \nabla(-\rho \langle \mathbf{u}' \mathbf{u}' \rangle)], \\ \frac{D(\rho C_p T \mathbf{U})}{Dt} &= \nabla[\lambda(\nabla T) + \nabla(-\rho C_p \langle \mathbf{u}' t' \rangle)], \\ \rho &= P / (R_g T). \end{aligned}$$

Здесь ρ , μ , λ , C_p – плотность, динамическая вязкость, теплопроводность и теплоемкость газа соответственно; t – время; $\mathbf{U} \equiv (u_x, u_r)$ – вектор скорости; $u_x = U$, $u_r = V$ – компоненты осредненной скорости в аксиальном (x) и радиальном (r) направлениях, $D\psi/Dt = \partial\psi/\partial t + \mathbf{U}\nabla\psi$ – субстанциальная производная; $\psi \equiv (U, T)$ – параметр; $2k = \langle u_i u_i \rangle$ – турбулентная кинетическая энергия (ТКЭ); P – давление; R_g – удельная газовая постоянная; T – температура. Турбулентный тепловой поток в газовой фазе определен согласно гипотезе Буссинеска

$$\langle u_j t \rangle = -\frac{\nu_T}{Pr_T} \frac{\partial T}{\partial x_j},$$

где индекс T обозначает турбулентные параметры. Величина турбулентного числа Прандтля $Pr_T = 0.85$ [25].

Модель переноса компонент рейнольдсовых напряжений состоит из системы уравнений для вторых моментов и уравнения диссипации турбулентной кинетической энергии в однофазном осесимметричном импактном потоке по модели [26]. Константы и демпфирующие функции модели имеют вид [26] и здесь не приведены.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ И МЕТОД ЧИСЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

Численное решение получено с использованием метода конечных объемов на разнесенных сетках. Для конвективных слагаемых дифференциальных уравнений применялась процедура QUICK второго порядка точности. Для диффузионных потоков использованы центральные разности второго порядка точности. Коррекция поля давления осуществлялась по конечно-объемной согласованной процедуре SIMPLEC. Применена расчетная сетка, неравномерная как в аксиальном, так и в радиальном направлениях. Сгущение расчетных узлов сделано в окрестностях оси струи, среза отверстия и всех твердых поверхностей. Расчетная область представляла собой цилиндр высотой H и длиной $10H$ (рис. 2). Первый расчетный узел от стенки находится на расстоянии $y_+ = yU_*/\nu = 0.4$, где U_* – скорость трения. Сгущение узлов сетки в пристенном слое выбиралось таким образом, чтобы в вязком подслое ($y_+ < 10$) находилось не менее 10 расчетных точек. Все расчеты проводились на сетке, содержащей 200×256 контрольных объемов для расстояния $x/d = 2$. При большем или меньшем расстоянии число узлов сетки по координате x изменялось таким образом, чтобы сохранялось приемлемое соотношение длин граней контрольных объемов. Дополнительно проводились расчеты на сетках, содержащих 100×128 и 300×400 контрольных объемов. Различие в результатах расчетов числа Нуссельта не превышало 0.1%.

На оси струи задаются условия симметрии. На всех стенках ставятся условия непроницаемости и прилипания. На поверхности преграды задается условие постоянной температуры стенки $T_w = \text{const}$, а на “верхней” ограничивающей стенке – условие адиабатной поверхности. На внешней границе пристенной струи принято условие равенства нулю производных искомых параметров в направлении, параллельном поверхности преграды.

В течение полупериода “вдува” из полости вытекает поток со среднemasсовой скоростью U_0 , а в течение полупериода “отсоса” газ с той же средне-

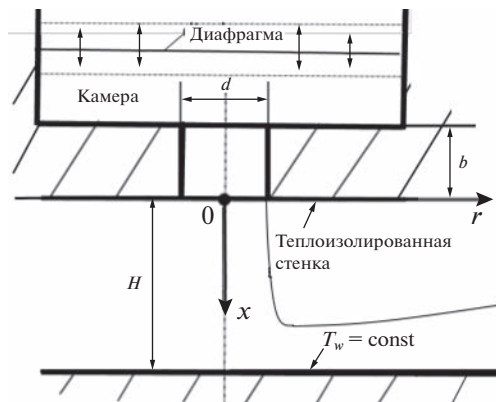


Рис. 2. Схема вычислительной области симметричной импактной струи.

массовой осредненной по времени скоростью поступает обратно в полость (время всасывания). Поэтому массовый расход за период “вдува–отсоса” равен нулю. Процесс деформации диафрагмы при ее колебании не учитывался для упрощения моделирования симметричной струи, а в выходном сечении отверстия принимался хорошо известный синусоидальный нестационарный профиль скорости [19, 20]:

$$U_0(t) = U_{\max} \sin(2\pi ft).$$

Средняя по времени скорость потока U_0 за полупериод “вдува” симметричной струи, осредненная по площади отверстия d , число Рейнольдса Re_0 и глубина проникновения L_0 определяются по известным выражениям [13, 14]:

$$U_0 = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c/2} U(t) dt, \quad L_0 = U_0/f,$$

где t_c – полное время цикла “вдув–отсос”, f – частота пульсаций.

Диафрагма представляет собой плоскую твердую поверхность (наподобие поршня). Описанный метод моделирования используется в [12, 18, 19]. Очевидно, что это только один из способов моделирования колебаний диафрагмы. Другим методом является моделирование на основе движущейся границы [27]. Он был использован в недавней работе [21]. Как показано в [28], замена колеблющейся диафрагмы твердой поверхностью не приводит к большим отличиям в расчетах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Результаты экспериментов и сравнение с данными численных расчетов. Для периодических процессов, к которым принадлежат процессы с СИС, важной характеристикой является фурье-разложение измеряемого сигнала. На рис. 3 представ-

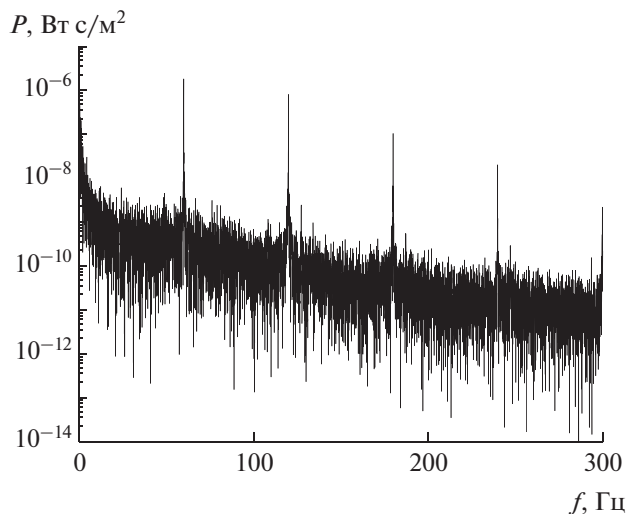


Рис. 3. Спектр пульсаций плотности теплового потока при $r/d = 0$, $h/d = 2$, $f = 60$ Гц, $Re_0 = 2470$.

лен спектр мощности пульсаций теплового потока в точке торможения $r/d = 0$. Из графика следует, что уровень основных гармоник (дискретные пики) на несколько порядков выше уровня шумов. Спектр вычислялся на основе среднеквадратичного значения теплового потока. В этом случае наличие периодической составляющей теплового потока хорошо диагностируется на основе максимумов P на дискретных частотах в спектре (рис. 3), а распределение стохастической компоненты по частотам соответствует нижнему уровню P (линия “шумов”) в диапазоне частот $f = 0–300$ Гц. В спектре наблюдается фундаментальная частота $f = 60$ Гц (частота колебаний мембраны динамика) и ее кратные гармоник $2f$, $3f$, $4f$ и $5f$. При этом спектральная мощность кратных гармоник быстро убывает с ростом номера гармоники. Наличие высоких гармоник свидетельствует о нелинейных процессах в области точки торможения. В спектральном распределении экспериментальных пульсаций теплового потока субгармоника с частотой, в два раза меньшей фундаментальной ($f/2 = 30$ Гц), отсутствует, также не наблюдается дополнительных и комбинационных частот. В литературе по импактным струям существуют разные точки зрения по поводу спектрального анализа. Так, авторы [29] при воздействии наложенных колебаний на теплообмен в импактной стационарной струе в экспериментах диагностировали субгармонику $f/2$. Аналогичный результат с наличием субгармоники получен в [30] при численном моделировании теплообмена для СИС на плоской пластине. В то же время в экспериментах [31] частота $2f$ получена для импактной стационарной струи с возмущением. Таким образом, данный вопрос требует более детальных исследований.

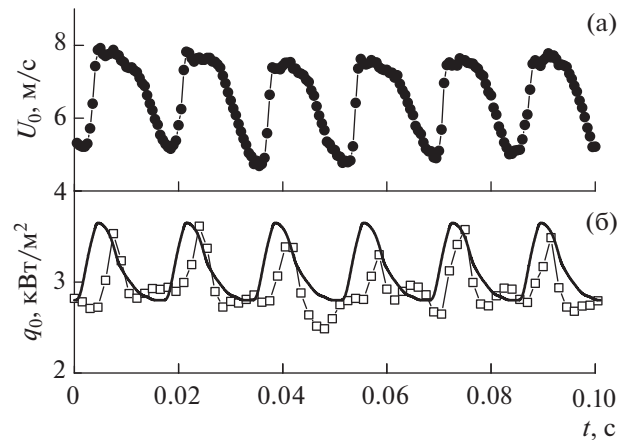


Рис. 4. Временной ряд скорости на оси струи вблизи начального сечения струи U_0 (а) и плотности теплового потока на поверхности q_0 (б) преграды; линии с точками — измерения, линия — расчет; $r/d = 0$, $h/d = 2$, $f = 60$ Гц, $Re_0 = 2470$.

Как известно, синтетические струи генерируются устройствами на основе процесса “вдува—отсоса” [13]. В настоящей работе таким устройством является динамик, который формирует струю, вытекающую из отверстия. На рис. 4а представлена экспериментальная осциллограмма мгновенного значения аксиальной скорости на оси струи вблизи отверстия U_0 , измеренная термоанемометром. В эксперименте по сигналу ПДТП вычислялись среднее значение (математическое ожидание) и среднеквадратичное значение теплового потока на стенке. Таким образом, периодическая составляющая входила в состав среднеквадратичного значения теплового потока. Как видно, график скорости близок к периодической функции с частотой $f = 60$ Гц (частота генерации динамика), т.е. формировалась нестационарная струя со средним значением $U_0 = 6.3$ м/с и амплитудой порядка $A = 1.4$ м/с. Отметим, что величина аксиальной компоненты скорости на оси струи имеет положительное значение на протяжении всего цикла “вдува—отсоса”. Это говорит о том, что на полупериоде отсоса поток движется вдоль “верхней” стенки и проникает внутрь камеры в основном по внешнему краю отверстия, что соответствует картине течения [13].

Основная измеряемая величина в данной работе — плотность теплового потока в точке торможения пластины (рис. 4б). Высокое пространственное и временное разрешение датчика теплового потока [24] позволяет проводить измерение мгновенной величины плотности теплового потока с частотой до 3 кГц. Данные для скорости и теплового потока синхронизованы и получены в одном масштабе времени. Как видно из рисунка, изменение мгновенного значения теплового потока по времени имеет вид периодической функции и

варьируется в пределах $q = 2450\text{--}3680$ Вт/м². Среднее значение теплового потока при этом составляет $Q = 2880$ Вт/м², а его среднеквадратичная амплитуда колебаний — $q = 224$ Вт/м². Отличие сигналов для скорости и теплового потока от гармонической функции на рис. 4 связано с высоким уровнем амплитуды колебаний мембраны акустического динамика, в результате которых проявляются нелинейные явления в генерирующем устройстве [32]. Как известно [13], число Рейнольдса для синтетических струй существенно зависит от амплитуды колебаний мембраны механического устройства. Локальные экстремумы для скорости и теплового потока (рис. 4) практически совпадают, что свидетельствует о быстрой реакции процессов в точке торможения пластины на динамические условия формирования синтетической струи. Дополнительно на рис. 4б нанесены линии настоящих численных расчетов нестационарной величины теплового потока в точке торможения. Видно хорошее качественное согласие между авторскими измерениями и расчетами.

Результаты численных расчетов. На рис. 5 показаны результаты численных расчетов по изменению нестационарных аксиальной компоненты скорости U_{00} и ТКЭ k_{00} на оси синтетической струи при $x/H = 0$ и вариации частоты импульсов ($f = 20, 60$ и 100 Гц). Здесь G_0 — массовый расход газа, кг/с. Необходимо отметить, что при этом фиксированной величиной является массовый расход газа за полупериод “вдува”, т.е. изменяется амплитуда аксиальной скорости. Величина энергии турбулентности определялась для осесимметричного течения по соотношению

$$2k = u_i u_i = u'^2 + v'^2 + w'^2 \approx u'^2 + 2v'^2,$$

где u' , v' и $w' \approx v'^2$ — аксиальные, радиальные и трансверсальные пульсации скорости газа. Отметим, что в расчетах ТКЭ принималась во внимание составляющая турбулентности, рассчитанная только по модели переноса компонент рейнольдсовых напряжений [26], в осесимметричной синтетической импактной струе. Видно, что изменения всех исследованных параметров по времени цикла носят гармонический характер. Показано заметное влияние на локальную структуру течения и турбулентность частоты импульсов. Рост частоты импульсов вызывает возрастание локальной скорости потока и турбулентности газа на оси СИС при $x/d = 0$ (рис. 5). Максимальные значения аксиальной скорости и турбулентной кинетической энергии в точке торможения получены в момент времени $t/t_c = 0.25$ (полупериод “вдува”), а минимальные — при $t/t_c = 0.75$ (полупериод “отсоса”). Отметим, что максимальная скорость в полупериод “вдув” достигается на оси струи. Минимальная скорость в полупериоде всасывания

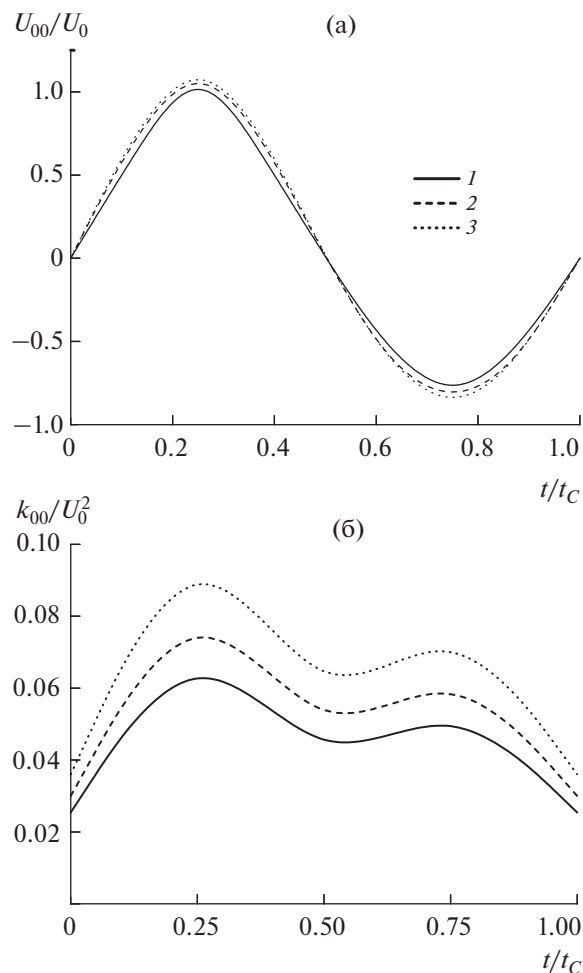


Рис. 5. Нестационарные профили аксиальной компоненты скорости U_{00} (а) и турбулентной кинетической энергии k_{00} на оси струи (б) на срезе выходного отверстия при $Re_0 = 3000$, $H/d = 2$, $L_0/d = 10$, $x/d = 0$, $G_0 = \text{const}$, $T_W = 323$ К, $T_0 = 293$ К: 1 — $f = 20$ Гц, 2 — 60, 3 — 100.

газа получена не на оси струи, а ближе к периферии отверстия, и она не совпадает по модулю с таковой для полупериода “выброса” газового потока. Тогда как осредненные по радиусу отверстия средние скорости в полупериодах “вдув” и “отсос” имеют одинаковые значения.

На рис. 6 показаны распределения нестационарного числа Нуссельта в точке торможения импактной синтетической струи за период цикла. Число Нуссельта при граничном условии $T_W = \text{const}$ определяется по формуле

$$Nu = \frac{-(\partial T / \partial y)_w d}{T_w - T_m},$$

где T_m — среднемассовая температура в данном сечении. Величина потока теплообмена в момент полного отсутствия движения газа не становится равной нулю. Это говорит о некоторой инерции

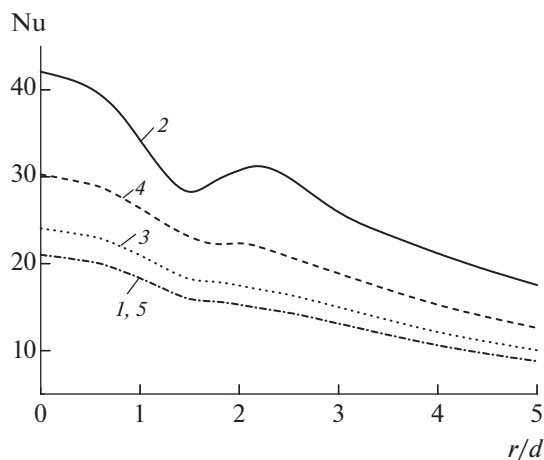


Рис. 6. Распределения нестационарного локального числа Нуссельта по радиальной координате поверхности преграды в импактной синтетической струе за цикл при $Re_0 = 3000$, $L_0/d = 10$, $T_W = 323$ К, $T_0 = 293$ К, $f = 60$ Гц, $H/d = 2$: 1 – $t/t_C = 0$, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 1.

онности процесса и формировании на поверхности преграды пограничного слоя. Период осреднения равен 10 циклам для всех результатов. Видно, что интенсивность нестационарного локального теплообмена в СИС существенно зависит от момента времени цикла. Наибольшая интенсивность теплообмена получена при $t/t_C = 0.25$ и соответствует максимальной скорости вдува потока. Тогда как наименьшая интенсивность теплообмена получена при наибольшей скорости отсоса в момент времени $t/t_C = 0.75$. Максимальный поток тепла соответствует точке торможения течения для всех моментов времени цикла. Далее вниз по потоку происходит значительное уменьшение интенсивности теплообмена по мере расширения потока.

Влияние двух важнейших параметров в нестационарных импактных струях, таких как расстояние до поверхности преграды и частоты импульсов, на распределения осредненного во времени числа Нуссельта представлено на рис. 7. Здесь

$$Nu = \frac{1}{TC} \int_0^{TC} Nu(r, t) dt$$
 – осредненное по времени число Нуссельта, TC – время осреднения (10 периодов “вдув–отсос”). Анализ данных численных расчетов, приведенных на рис. 7а, показывает, что наибольшие значения осредненного по времени числа Нуссельта наблюдаются в точке торможения синтетической импактной струи для всех исследованных расстояний до поверхности преграды. Качественно подобное распределение числа Нуссельта по радиальной координате получено авторами ранее в [8, 25] для нестационарных импактных струй. Наибольшее значение интенсивности теплообмена в точке торможения получено при $H/d = 4$, а наименьшее при $H/d = 1$. Эти

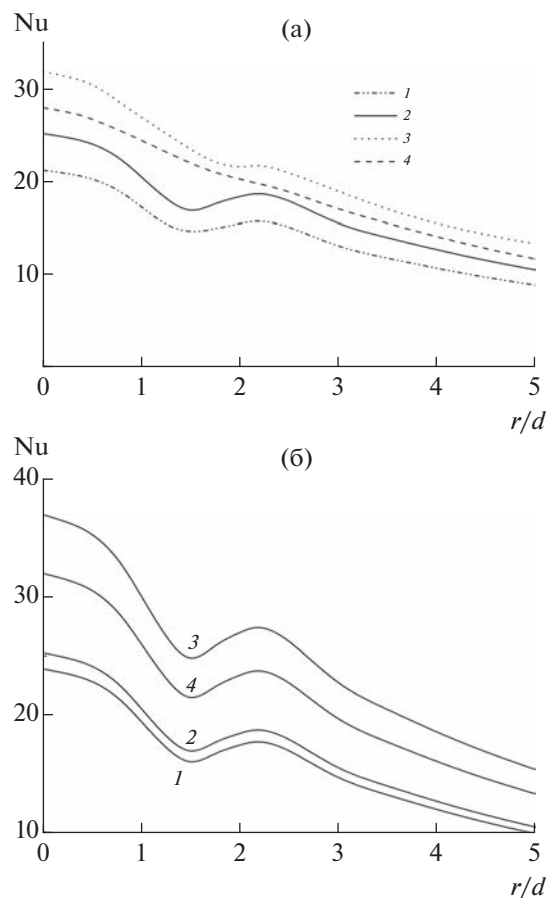


Рис. 7. Распределения осредненного локального числа Нуссельта по радиусу поверхности преграды в импактной синтетической струе при $Re_0 = 3000$, $L_0/d = 10$ и вариации расстояния до поверхности преграды (а) и частоты импульсов (б): (а) – $f = 60$ Гц, 1 – $H/d = 1$, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6; (б) – $H/d = 2$, 1 – $f = 20$ Гц, 2 – 60, 3 – 100, 4 – 200.

результаты качественно согласуются с данными численных расчетов [19–21] и не совпадают с результатами недавних численных расчетов [33]. В [33] показано, что максимум теплообмена соответствует $H/d \approx 6$ так же, как и для стационарных импактных струй [1–3]. В измерениях [17, 18, 33] максимум интенсивности теплообмена в точке торможения соответствует расстояниям $H/d = 3–4$ [17, 34] и $H/d = 2–3$ [18].

Среди возможных причин уменьшения интенсивности теплопереноса при малых расстояниях до поверхности преграды H/d можно отметить влияние на теплообмен ограничивающей верхней поверхности. Распределения числа Нуссельта при небольших расстояниях до поверхности преграды ($H/d \leq 2$) по своей форме соответствуют таковым для нестационарных импульсных [25] и стационарных [1–6] импактных струй. Так же как и для нестационарных и стационарных импактных струй, наблюдается наличие второго локаль-

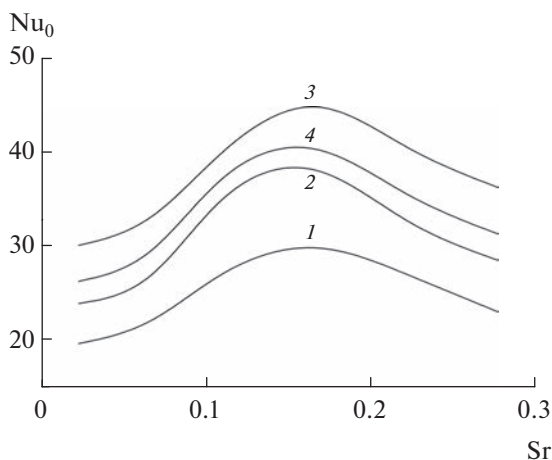


Рис. 8. Влияние числа Струхала Sr на величину Nu_0 в точке торможения при $Re_0 = 3000$, $L_0/d = 10$: 1 – $H/d = 1$, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6.

ного максимума теплопереноса, расположенного при $r/d \approx 2.2$, и минимума при $r/d \approx 1.5$. При больших расстояниях ($H/d \geq 6$) импактная струя «ударяется» о поверхность преграды с меньшей величиной импульса. При $H/d = 4$ крупномасштабные вихревые структуры проходят меньшее расстояние по сравнению со случаем при $H/d \geq 6$ и поток натекает на нагретую поверхность преграды с большей величиной импульса. В результате этого интенсивность теплообмена повышается.

Данные численных расчетов по влиянию частоты импульсов на распределения осредненной характеристики теплообмена по поверхности преграды показаны на рис. 7б. Интегральное по времени значение расхода газа за период при вариации частоты следования импульсов для всех представленных на рис. 7б результатов численных расчетов оставалось неизменным. Первоначально с ростом частоты импульсов при $f \leq 100$ Гц получено увеличение интенсивности теплопереноса в СИС. Тогда как для наибольшей исследованной частоты ($f = 200$ Гц) получено уже уменьшение интенсивности теплообмена между СИС и импактной поверхностью.

Данные по влиянию числа Струхала $Sr = fd/U_0$ (безразмерной частоты импульсов) на Nu_0 в точке торможения представлены на рис. 8. В данной работе варьировалась только частота следования импульсов в диапазоне от 20 до 200 Гц, тогда как диаметр отверстия d и средняя по времени скорость потока U_0 оставались неизменными. Получено, что при $Sr = 0.15$ ($f = 150$ Гц) осредненная характеристика теплообмена в точке торможения СИС имеет наибольшее значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальное и численное исследования структуры течения и локального теплообмена в импактной синтетической струе на плоской пластине в диапазоне чисел Рейнольдса $Re_0 = 400–4000$ при частотах импульсов $f = 20–400$ Гц. Измерения осредненного и пульсационного теплообмена в точке торможения выполнены с использованием пленочного датчика теплового потока. В расчетной части работы использованы осесимметричный URANS-метод и модель переноса рейнольдсовых напряжений для описания турбулентных характеристик синтетической импактной струи. Для локальных значений теплоотдачи выявлены зоны с максимальным мгновенным значением теплового потока и коэффициента теплоотдачи. В точке торможения измерены мгновенные и пульсационные значения плотности теплового потока, спектр пульсаций теплового потока. Рост частоты импульсов вызывает возрастание локальной скорости потока, степени турбулентности газа на оси СИС и интенсивности теплопереноса.

Показано заметное влияние на локальную структуру течения, турбулентность и теплообмен частоты импульсов в синтетической импактной струе. Максимальное значение осредненного по времени числа Нуссельта наблюдается в точке торможения синтетической импактной струи для всех исследованных расстояний до поверхности преграды. Качественно подобное распределение числа Нуссельта по радиальной координате соответствует таковому для нестационарных и стационарных импактных струй. Наибольшее значение интенсивности теплообмена в точке торможения получено при $H/d = 4$, а наименьшее при $H/d = 1$. Проведено сопоставление между настоящими измеренными и рассчитанными данными по плотности теплового потока как в точке торможения, так и по радиусу поверхности преграды в СИС. Получено удовлетворительное согласие, что говорит о работоспособности разработанной авторами математической модели.

Методика тепловых измерений с использованием датчика теплового потока разработана в рамках госзадания ИТ СО РАН (№ 121031800217-8). Результаты экспериментов и численных расчетов получены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-58-26003 Чехия_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдаев Б.Н., Михайлов М.С., Савин В.К. Теплообмен при взаимодействии струй с преградами. М.: Машиностроение, 1977. 248 с.
2. Дыбан Е.П., Мазур А.И. Конвективный теплообмен при струйном обтекании тел. Киев: Наукова думка, 1982. 303 с.

3. *Martin K.* Heat and Mass Transfer between Impinging Gas Jets and Solid Surfaces // *Adv. Heat Transfer.* 1977. V. 13. P. 1.
4. *Jambunathan K., Lai E., Moss M.A., Button B.L.* A Review of Heat Transfer Data for Single Circular Jet Impingement // *Int. J. Heat Fluid Flow.* 1992. V. 13. P. 106.
5. *Zuckerman N., Lior N.* Jet Impingement Heat Transfer: Physics, Correlations, and Numerical Modeling // *Adv. Heat Transfer.* 2006. V. 39. P. 565.
6. *Carlomagno G.M., Ianiro A.* Thermo-fluid-dynamics of Submerged Jets Impinging at Short Nozzle-to-plate Distance: A Review // *Exp. Thermal Fluid Sci.* 2014. V. 58. P. 15.
7. *Zumbrunnen D.A., Aziz M.* Convective Heat Transfer Enhancement Due to Intermittency in an Impinging Jet // *ASME J. Heat Transfer.* 1993. V. 115. P. 91.
8. *Пахомов М.А., Терехов В.И.* Влияние частоты импульсов на теплообмен в точке торможения импульсной турбулентной струи // *ТБТ.* 2013. Т. 51. № 2. С. 287.
9. *Пахомов М.А., Терехов В.И.* Влияние формы импульсов на теплообмен в нестационарной импульсной воздушной струе // *ТБТ.* 2021. Т. 59. № 3. С. 394.
10. *Pavlova A., Amitay M.* Electronic Cooling Using Synthetic Jet Impingement // *ASME J. Heat Transf.* 2006. V. 128. P. 897.
11. *Silva-Llanca L., d'Alencon J.P., Ortega A.* Vortex Dynamics-driven Heat Transfer and Flow Regime Assessment in a Turbulent Impinging Synthetic Jet // *Int. J. Thermal Sci.* 2017. V. 121. P. 278.
12. *Krishan G., Aw K.C., Sharma R.N.* Synthetic Jet Impingement Heat Transfer Enhancement – A Review // *Appl. Thermal Eng.* 2019. V. 149. P. 1305.
13. *Glezer A., Amitay M.* Synthetic Jets // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2002. V. 34. P. 503.
14. *Mohseni K., Mittal R.* Synthetic Jets: Fundamentals and Applications. Boca Raton: Taylor & Francis, 2015.
15. *Бендерский Л.А., Любимов Д.А., Терехова А.А.* Исследование RANS/ILES-методом эффективности применения синтетических струй для управления течением в S-образном воздухозаборнике, интегрированном с планером самолета // *ТБТ.* 2020. Т. 58. № 2. С. 287.
16. *Valiorgue P., Persoons T., McGuinn A., Murray D.B.* Heat Transfer Mechanisms in an Impinging Synthetic Jet for a Small Jet-to-surface Spacing // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2009. V. 33. P. 597.
17. *Persoons T., McGuinn A., Murray D.B.* A General Correlation for The Stagnation Point Nusselt Number of an Axisymmetric Impinging Synthetic Jet // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2011. V. 54. P. 3900.
18. *Trávníček Z., Vít T.* Impingement Heat/Mass Transfer to Hybrid Synthetic Jets and Other Reversible Pulsating Jets // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2015. V. 85. P. 473.
19. *Bazdidi-Tehrani F., Karami M., Jahromi M.* Unsteady Flow and Heat Transfer Analysis of an Impinging Synthetic Jet // *Heat Mass Transfer.* 2011. V. 47. P. 1363.
20. *Zhang D., Yang K., Qu H.C., Gao J.* Numerical Investigation of Heat Transfer Performance of Synthetic Jet Impingement onto Dimpled/Protrusioned Surface // *Therm. Sci.* 2015. V. 19. P. S221.
21. *Hatami M., Bazdidi-Tehrani F., Abouata A., Mohammadi-Ahmar A.* Investigation of Geometry and Dimensionless Parameters Effects on the Flow Field and Heat Transfer of Impingement Synthetic Jets // *Int. J. Therm. Sci.* 2018. V. 127. P. 41.
22. *Menter F.R.* Two-equation Eddy-viscosity Turbulence Models for Engineering Applications // *AIAA J.* 1994. V. 32. P. 1598.
23. *Parneix S., Durbin P.A., Behnia M.* Computation of 3-D Turbulent Boundary Layers Using the $V2-F$ Model // *Flow, Turbulence Combust.* 1998. V. 60. P. 19.
24. *Mityakov A.V., Sapozhnikov S.Z., Mityakov V.Y., Snarskii A.A., Zhenirovsky M.I., Pyrhonen J.J.* Gradient Heat Flux Sensors for High Temperature Environments // *Sens. Actuators A.* 2012. V. 176. P. 1.
25. *Pakhomov M.A., Terekhov V.I.* Numerical Study of Fluid Flow and Heat Transfer Characteristics in an Intermittent Turbulent Impinging Round Jet // *Int. J. Thermal Sci.* 2015. V. 87. P. 85.
26. *Craft T.J., Launder B.E.* New Wall-reflection Model Applied to the Turbulent Impinging Jet // *AIAA J.* 1992. V. 30. P. 2970.
27. *Timoshenko S., Woinowsky-Krieger S.* Theory of Plates and Shells. N.Y.: McGraw-Hill, 1959. 575 p.
28. *Lemanov V.V., Pakhomov M.A., Terekhov V.I., Travnicek Z.* Non-Stationary Flow and Heat Transfer in a Synthetic Confined Jet Impingement // *Int. J. Thermal Sci.* 2022. V. 179. 107607.
29. *Liu T., Sullivan J.P.* Heat Transfer and Flow Structure in an Excited Circular Impinging Jet // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1996. V. 39. P. 3695.
30. *Silva L.A., Ortega A.* Convective Heat Transfer in an Impinging Synthetic Jet: A Numerical Investigation of a Canonical Geometry // *ASME J. Heat Transfer.* 2013. V. 135. 082201.
31. *Alekseenko S.V., Markovich D.M., Semenov V.I.* Effect of External Disturbances on the Impinging Jet Structure // *Proc. 3rd Int. Conf. on Exp. Heat Transfer, Fluid Mech. and Thermodyn* / Eds. Giot M., Mayinger F., Celata G. Brussels, Belgium, June 22–26, 1997. Edizioni ETS. P. 1815.
32. *Wei R., Tao Q., Ni W.* Bifurcation and Chaos of Direct Radiation Loudspeaker // *Chin. Phys. Lett.* 1986. V. 3. P. 469.
33. *Zhang Y., Li P., Xie Y.* Numerical Investigation of Heat Transfer Characteristics of Impinging Synthetic Jets with Different Waveforms // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2018. V. 125. P. 1017.
34. *Gil P., Wilk J., Smusz R., Galek R.* Centerline Heat Transfer Coefficient Distributions of Synthetic Jets Impingement Cooling // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2020. V. 160. 120147.

УДК 586.27

АНАЛИТИКО-ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕПЛООБМЕНЕ ВСТРЕЧНЫХ ПОТОКОВ

© 2023 г. А. И. Филиппов, О. В. Ахметова*, М. А. Зеленова

*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия***E-mail: ahoksana@yandex.ru*

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 25.09.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Получено решение нестационарной задачи о теплообмене встречных потоков, имеющих место при течении жидкости по петле. На дальнем конце петли задано равенство температур, а разность температур на входе и выходе определяется на основе расчетов при заданной температуре входящего теплоносителя. Показано, что формирование теплофизических процессов в рассматриваемой теплообменной системе определяется безразмерным конвективно-кондуктивным параметром Pv , представляющим собой соотношение вкладов конвекции и теплоотдачи в теплообмен системы. Решение представлено в пространстве интегрального преобразования Лапласа–Карсона. Построение оригиналов выполнено на основе алгоритма численного обращения ден Изегера, поскольку получение их аналитическими методами затруднено. Представлены пространственно-временные зависимости температурных изменений нисходящего и восходящего потоков, которые позволяют расширить существующие представления о физических процессах, для различных значений безразмерного конвективно-кондуктивного параметра. Показано, что при увеличении Pv вклад конвекции, как и кинематических температурных волн, увеличивается.

DOI: 10.31857/S0040364423020059

ВВЕДЕНИЕ

Противоточный теплообмен — обмен энергией между двумя текущими в противоположных направлениях потоками — процесс, широко встречающийся в природе от океанских течений [1, 2] до кровотока млекопитающих [3]. Этот механизм используется также в теплообменных аппаратах [4], при промывке и бурении скважин [5–7] и т.д.

Разнообразие условий возникновения встречных потоков определяет широкий круг задач, большинство из которых исследованы численно [6, 8, 9] или методами структурной теории распределенных систем [4]. Аналитические же решения ограничиваются стационарными моделями [10]. Таким образом, несмотря на большое количество математических методов исследования проблем теплообмена, расширение круга актуальных задач теплообмена встречных потоков, допускающих решение, связано с необходимостью развития фундаментальных разделов математической и вычислительной физики. Значимость аналитических решений заключается в том, что они (даже в частных случаях) позволяют выполнять более глубокий анализ происходящих процессов и верифицировать численные модели. Достижения в области вычислительной техники и программирования обеспечивают возможность как создания принципиально новых моделей теплообмена, так и

расширения области применения аналитических решений для практических расчетов. Здесь показаны новые возможности в исследовании теплообмена встречных потоков, полученные комплексированием аналитического решения в изображениях и численного алгоритма обратного преобразования.

В данной статье исследуются нестационарные поля температуры потока, в котором жидкость течет по петле, так что на входе и выходе ($z_d = 0$) температуры различны, а на дальнем конце петли ($z_d = D$) задано равенство температур потоков при равенстве абсолютных значений их средних скоростей. В представленной модели на входе в петлю ($z_d = 0$) в начальный момент создается и далее поддерживается скачок температуры закачиваемой жидкости, величина которого задается приращением θ_0 (разница температуры теплоносителя на входе в петлю и начальной температуры системы), известны объемная теплоемкость циркулирующей жидкости ρc и коэффициент теплоотдачи системы α . Целью динамического анализа теплообмена такой системы является сопоставление температуры на входе и выходе, а также скорости теплопередачи между двумя разнонаправленными течениями жидкости. Используя полученные решения, можно прогнозировать, как изменение независимых переменных системы позволит оптимизировать теплообмен в реальных технических устройствах.

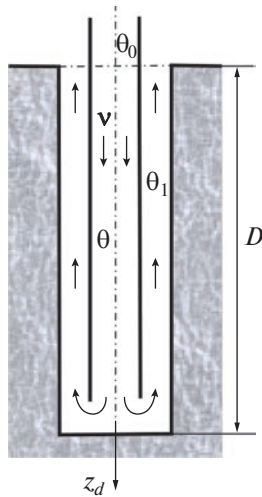


Рис. 1. Геометрия задачи.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Исследуемая система состоит из двух коаксиальных цилиндрических труб (рис. 1). Во внутреннюю трубу подается жидкий теплоноситель со скоростью v . В начальный момент времени температура теплоносителя на входе во внутреннюю трубу ($z_d = 0$) изменяется скачком на величину θ_0 . На границе $z_d = D$ поток меняет направление и возвращается по пространству между внутренней и внешней трубой со скоростью $-v$. Приращение температуры нисходящего и восходящего потоков от начальной температуры системы обозначены θ и θ_1 соответственно.

Уравнение, описывающее температурное поле нисходящего потока, для нестационарного случая записывается как

$$\frac{\partial \theta}{\partial t_d} + v \frac{\partial \theta}{\partial z_d} = -\frac{\alpha}{\rho c} (\theta - \theta_1). \quad (1)$$

Аналогичное уравнение для температурного поля восходящего потока представляется в виде

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t_d} - v \frac{\partial \theta_1}{\partial z_d} = \frac{\alpha}{\rho c} (\theta - \theta_1). \quad (2)$$

Отметим, что уравнения (1) и (2) учитывают два основных конкурирующих теплофизических процесса. Основным является конвективный теплоперенос, представленный вторыми слагаемыми в левой части уравнений. Этот теплоперенос представлен встречными и гидродинамически равномошными течениями, поскольку скорости в уравнениях отличаются только знаками. Вторым является процесс теплообмена между встречными потоками, который представлен правыми частями в уравнениях (1) и (2). Для простоты этот процесс аппроксимирован соотношением Ньютона–Рихмана.

На входе внутренней трубы ($z_d = 0$) в момент времени $t_d = 0$ начинается и далее ($t_d > 0$) поддерживается подача теплоносителя с температурой,

которая отличается от температуры системы в момент времени $t_d = 0$ на величину θ_0 , что является источником температурных изменений в рассматриваемой системе. Приняв за начало отсчета температуру системы в момент времени $t_d = 0$, граничное условие на входе в петлю запишем как

$$\theta|_{z_d=0} = \theta_0, \quad t_d \geq 0.$$

На границе смены направления потока задано условие равенства температур

$$\theta|_{z_d=D} = \theta_1|_{z_d=D}.$$

Поскольку за начало отсчета принята температура системы в момент времени $t_d = 0$, то начальные условия для температурных приращений представляются как

$$\theta|_{t_d=0} = 0, \quad 0 < z_d \leq D;$$

$$\theta_1|_{t_d=0} = 0, \quad 0 \leq z_d \leq D.$$

Если использовать безразмерные переменные с учетом характерного времени $\tau = \rho c / \alpha$, размера D , максимального перепада температур θ_0

$$t = \frac{t_d}{\tau}, \quad T_1 = \frac{\theta_1}{\theta_0}, \quad T = \frac{\theta}{\theta_0}, \quad z = \frac{z_d}{D}$$

и критериальное число

$$Pv = \frac{v \rho c}{\alpha D},$$

то безразмерная постановка примет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} + Pv \frac{\partial T}{\partial z} = -(T - T_1), \quad (3)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} - Pv \frac{\partial T_1}{\partial z} = (T - T_1), \quad (4)$$

$$T|_{z=0} = 1, \quad t \geq 0, \quad (5)$$

$$T|_{z=1} = T_1|_{z=1}, \quad (6)$$

$$T|_{t=0} = 0, \quad 0 < z \leq 1, \quad (7)$$

$$T_1|_{t=0} = 0, \quad 0 \leq z \leq 1.$$

Из (3)–(7) следует, что теплофизические процессы в системе определяются только одним безразмерным конвективно-кондуктивным параметром Pv , характеризующимся соотношением вкладов конвекции и теплоотдачи в теплообмен системы.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Для поиска решения поставленной задачи (3)–(7) записывается в пространстве преобразований Лапласа–Карсона с сохранением обозначения для безразмерных температур T, T_1 :

$$pT + Pv \frac{\partial T}{\partial z} = -(T - T_1), \quad (8)$$

$$pT_1 - Pv \frac{\partial T_1}{\partial z} = (T - T_1), \quad (9)$$

$$T|_{z=0} = 1, \quad (10)$$

$$T|_{z=1} = T_1|_{z=1}. \quad (11)$$

Здесь p – параметр преобразования Лапласа–Карсона.

Преобразовав уравнение (8) к виду

$$T_1 = (p+1)T + Pv \frac{\partial T}{\partial z} \quad (12)$$

и подставив выражение для T_1 (12) в (9), получаем уравнение для определения безразмерных температур во внутренней трубе, т.е. в нисходящем потоке:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \omega^2 T = 0, \quad (13)$$

где $\omega = \frac{1}{Pv} \sqrt{p(2+p)}$.

Общее решение линейного однородного дифференциального уравнения второго порядка с постоянными коэффициентами (13) представляется как

$$T = A \exp(\omega z) + B \exp(-\omega z).$$

Неизвестные коэффициенты A и B определяются по граничным условиям (10), (11) и записываются в виде

$$A = \frac{\delta}{\delta - \gamma}, \quad B = \frac{\gamma}{\gamma - \delta},$$

где $\gamma = (p + \omega Pv) \exp(\omega)$, $\delta = (p - \omega Pv) \exp(-\omega)$.

Окончательное выражение для безразмерной температуры нисходящего потока во внутренней трубе представлено в виде

$$T = \frac{\delta}{\delta - \gamma} \left[\exp(\omega z) - \frac{\gamma}{\delta} \exp(-\omega z) \right]. \quad (14)$$

Согласно соотношениям (12) и (14), выражение для нормированного температурного поля восходящего потока выглядит как

$$T_1 = (p+1) \frac{\delta}{\delta - \gamma} \left[\exp(\omega z) - \frac{\gamma}{\delta} \exp(-\omega z) \right] + \omega Pv \frac{\delta}{\delta - \gamma} \left[\exp(\omega z) + \frac{\gamma}{\delta} \exp(-\omega z) \right]. \quad (15)$$

Подчеркнем, что величины ω , δ , γ , входящие в (14) и (15), являются функциями параметра преобразования Лапласа–Карсона p :

$$\omega = \frac{1}{Pv} \sqrt{p(2+p)}, \quad (16)$$

$$\gamma = (p + \omega Pv) \exp(\omega), \quad \delta = (p - \omega Pv) \exp(-\omega).$$

После подстановки (16) в (14) и (15) получаем

$$T = \frac{(p - \sqrt{p(2+p)})^2 \exp\left(-\frac{2-z}{Pv} \sqrt{p(2+p)}\right) + 2p \exp\left(-\frac{z}{Pv} \sqrt{p(2+p)}\right)}{(p - \sqrt{p(2+p)})^2 \exp\left(-\frac{2}{Pv} \sqrt{p(2+p)}\right) + 2p}, \quad (17)$$

$$T_1 = \frac{(p - \sqrt{p(2+p)})^2 \exp\left(-\frac{z}{Pv} \sqrt{p(2+p)}\right) + 2p \exp\left(-\frac{2-z}{Pv} \sqrt{p(2+p)}\right)}{(p - \sqrt{p(2+p)})^2 \exp\left(-\frac{2}{Pv} \sqrt{p(2+p)}\right) + 2p}. \quad (18)$$

Выражения (17) и (18) представляют точное решение задачи (8)–(11) в пространстве изображений Лапласа–Карсона. Для построения полей температур в нисходящем и восходящем потоках необходимо осуществить переход в пространство оригиналов. Обращение изображений такого рода в аналитической форме представляет значительные теоретические трудности. Для этого следует записать оригинал в виде интеграла Римана–Меллина, построить контур интегрирования, представить выражение этого интеграла в форме, удобной для вычисления [11].

Альтернативные, менее трудоемкие подходы для расчета пространственно-временных распределений как температуры, так и ее приращений для встречных потоков основаны на использовании численных алгоритмов обращения, примером которых является алгоритм ден Изегера [12]. Этот алгоритм основан на использовании гауссовских квадратур и быстрого преобразования Фурье. Он отличается экономичностью и не требует построения контурных интегралов. Достоверность и эффективность разработанной на основе алгоритма ден Изегера программы подтверждены

авторами ранее на многочисленных теплофизических задачах [13, 14]. При этом широко использовано сопоставление с конечно-разностными расчетами, аналитическими асимптотиками, а также многими оригиналами, найденными в явном виде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ниже приведен анализ временных и пространственных зависимостей безразмерных температур для оценки вкладов различных теплофизических процессов, построенных на основе численных расчетов с использованием алгоритма ден Изегера.

На рис. 2 представлены зависимости безразмерных температур в нисходящем и восходящем потоках от безразмерного времени в сечениях с различными координатами z при $Pv = 0.01$. Рис. 2а иллюстрирует процесс установления нормированного температурного поля при относительно малых значениях времени $t < 3 \times 10^3$. Из рисунка следует, что вблизи входа в петлю при $z = 0.2$ происходит ускоренное установление температурного поля нисходящего потока, причем время за-

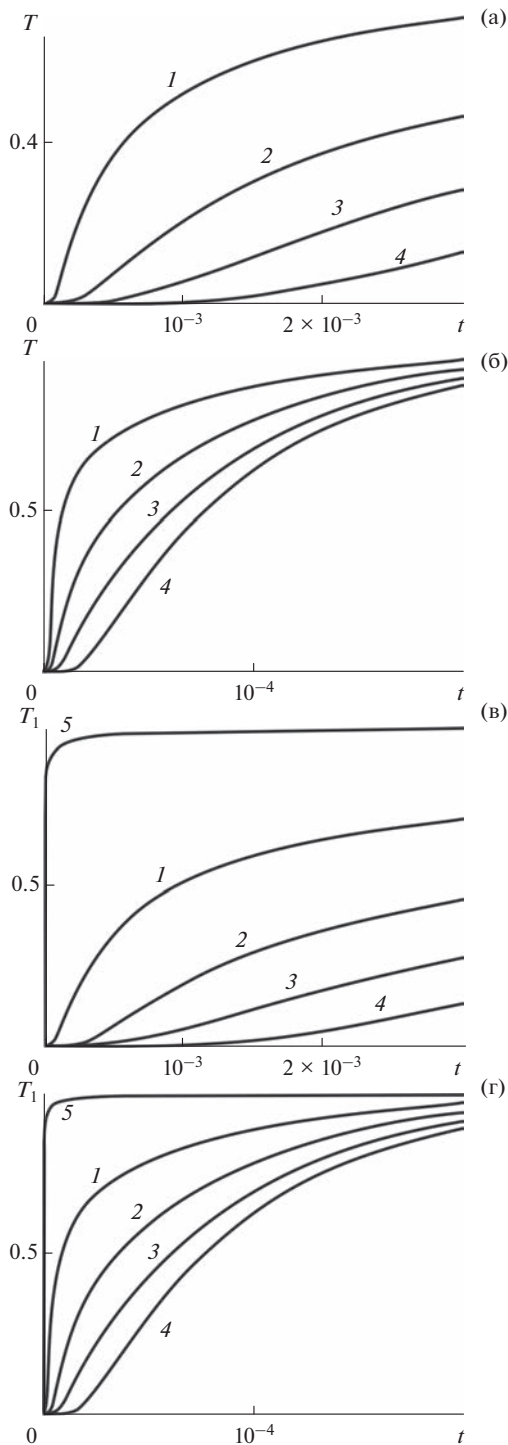


Рис. 2. Эволюция температурного поля нисходящего (а), (б) и восходящего (в), (г) потоков при различных значениях координаты z : 1 – $z = 0.2$, 2 – 0.4, 3 – 0.6, 4 – 1, 5 – 0.

паздывания, проявляющееся в поведении кривой при $t < 10$, убывает с уменьшением z .

При увеличении z время запаздывания возрастает и при $z = 1$, т.е. в точке смены направления,

достигает $t = 10^3$. При этом характерное время установления нормированного температурного поля (рис. 2б) на порядок больше и достигает $t = 2 \times 10^4$. Сопоставление кривых 1–4 на рис. 2б позволяет сравнить темпы установления нормированного температурного поля в различных точках системы. При малых значениях z наблюдается интенсивное изменение безразмерных температур, а при больших значениях темп снижается. Сопоставление рис. 2а, 2б позволяет более детально выявить особенности поведения кривых в больших и малых временных масштабах.

Аналогичные кривые для восходящего потока приведены на рис. 2в, 2г. Сопоставление температурных кривых для нисходящего и восходящего потоков свидетельствует об идентичности процессов установления нормированного температурного поля. Рис. 2в, 2г отличаются наличием кривой 5, которая отражает температуру на выходе в восходящем потоке. Эта кривая представляет особую важность, поскольку позволяет оценить интегральную величину теплообмена. При анализе этой кривой следует иметь в виду, что безразмерная температура на входе нисходящего потока постоянна и ее значение поддерживается равным $T(z = 0) = 1$.

Сопоставление безразмерных температур в восходящем и нисходящем потоках позволяет заключить, что при выбранных значениях Pv преобладает теплообмен между восходящим и нисходящим потоками. Это приводит к тому, что кинематическая температурная волна, которая сформировалась бы при отсутствии теплообмена между потоками, распадается, а температурный фронт сглаживается.

Для уточнения вклада теплообмена между потоками в сравнении с конвективным переносом на рис. 3 сопоставлены температурные поля для нисходящего и восходящего потоков. Как и на рис. 2, кривые соответствуют изменению безразмерных температур со временем в различных точках z . Рис. 3а иллюстрирует динамику температурного поля в масштабах малых времен $t < 10^3$, а рис. 3б – больших. Различие температур в нисходящем и восходящем потоках мало в сравнении с полным перепадом температуры. Максимальное различие температур теплоносителя на входе в петлю и выходе из нее наблюдается в точке $z = 0$ (кривая 5). С увеличением z различие между температурами восходящего и нисходящего потоков уменьшается, достигая нуля при $z = 1$ (кривая 4), что согласуется с условием сопряжения в задаче. Такое поведение кривых означает, что при заданных значениях $Pv = 0.01$ различие температур формируется за счет теплообмена между потоками. В то же время конвективный перенос определяет пространственное распределение температурного поля, т.е. различие температур между парами кривых, представленных на рисунках. Это означает также, что температурное поле в нисхо-

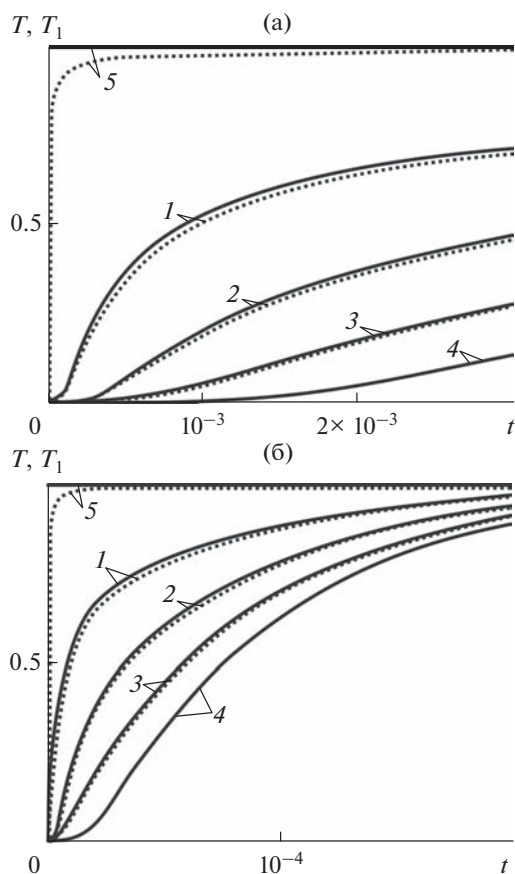


Рис. 3. Сопоставление эволюции температурных полей восходящего (пунктирные кривые) и нисходящего (сплошные кривые) потоков в различных точках z : 1 – 0.2, 2 – 0.4, 3 – 0.6, 4 – 1, 5 – 0.

дующем потоке формируется преимущественно за счет конвективного переноса, а в восходящем — за счет теплообмена с нисходящим потоком.

На рис. 4 приведены зависимости безразмерных температур от пространственной координаты z в нисходящем и восходящем потоках при различных значениях безразмерного времени. Область возмущений температурного поля нисходящего потока увеличивается с течением времени. Для времени $t = 50$ (кривая 1) протяженность области возмущения составляет 20% от всей длины системы, а при $t = 500$ (кривая 2) размер области возмущения превышает 50%. Время полной релаксации достигает $t = 30000$ (кривая 6), за этот промежуток времени температура выравнивается по всей длине системы.

Аналогичные процессы преобладают и в восходящем потоке (рис. 4б). Кривые 1–6 на рис. 4а, 4б иллюстрируют сходное поведение. Это означает, что в формировании пространственного поведения кривых при $Pv = 0.01$ преобладающее влияние оказывает процесс теплообмена между восходящим и нисходящим потоками.

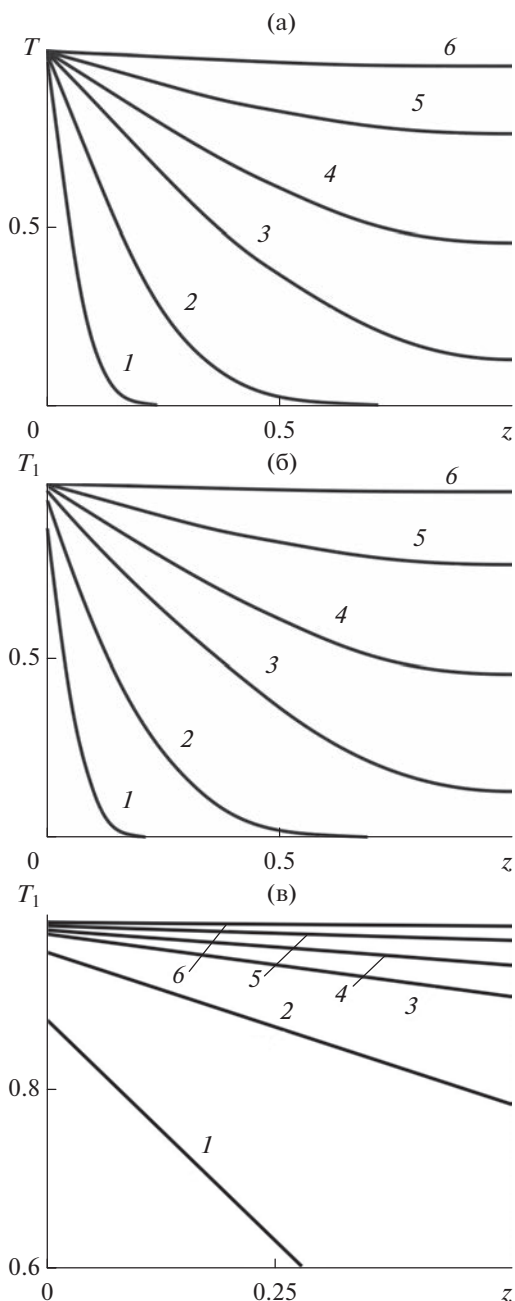


Рис. 4. Зависимости безразмерных температур нисходящего (а) и восходящего (б), (в) потоков от пространственной координаты z в различные моменты безразмерного времени: 1 – $t = 50$, 2 – 500, 3 – 3000, 4 – 7000, 5 – 14000, 6 – 30000.

Заметим, что температура восходящего потока отличается от температуры закачиваемой жидкости. Об этом свидетельствует величина безразмерной температуры на выходе $z = 0$ (рис. 4б), которая более наглядно представлена на рис. 4в, где детализирован масштаб температур на выходе из трубы. Из анализа этого рисунка следует, что с течением времени температура на выходе из трубы

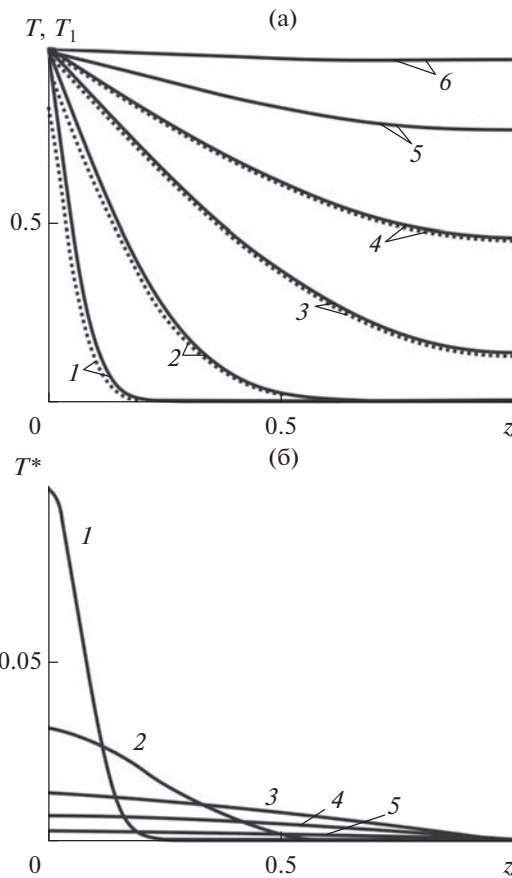


Рис. 5. Пространственное сопоставление температурных полей восходящего (пунктирные кривые) и нисходящего (сплошные кривые) потоков (а) и зависимость разности $T^* = T - T_1$ от координаты z (б) при различных значениях безразмерного времени t : 1 – 50, 2 – 500, 3 – 3000, 4 – 7000, 5 – 14000, 6 – 30000.

приближается к температуре нисходящего потока на входе, поскольку в безразмерных переменных $T_1(z=0) \rightarrow T(z=0) = 1$.

На рис. 5 сопоставляются пространственные распределения безразмерных температур нисходящего и восходящего потоков для различных значений безразмерного времени. Кривые для нисходящего и восходящего потоков зависят от вертикальной координаты практически одинаково. Максимальные различия наблюдаются при малых значениях времени, когда зона возмущений температурного поля составляет 20% от полного размера системы. С увеличением времени различие между кривыми уменьшается наряду с глобальным ростом температуры.

На рис. 5б изображены кривые, представляющие разность безразмерных температур нисходящего и восходящего потоков в зависимости от координаты z при различных значениях времени. Максимальные различия безразмерных температур достигаются при малых значениях времени на

участках, приближенных к выходу (входу) из системы теплообмена. Вычислительные эксперименты показывают, что максимальная разность безразмерных температур составляет 0.11 от амплитудного значения при $t = 50$ ($Pv = 0.01$). Это следует из анализа кривых, представленных на рис. 5б, поскольку амплитудное значение температурных изменений в безразмерных переменных равно единице. При более высоких значениях времени различие безразмерных температур существенно уменьшается.

Расчеты показывают, что при увеличении параметра Pv разница температур в нисходящем и восходящем потоках возрастает. На рис. 6 приведены временные зависимости безразмерных температур нисходящего и восходящего потоков в различных точках z теплообменной системы при $Pv = 0.1$ (что на порядок выше, чем в расчетах на рис. 2–5) для малых $t < 50$ и больших $t < 400$ интервалов времени. Сравнение с рис. 3 показывает, что разность безразмерных температур потоков возрастает больше чем на порядок.

Как показывают вычислительные эксперименты, отмеченные ранее закономерности формирова-

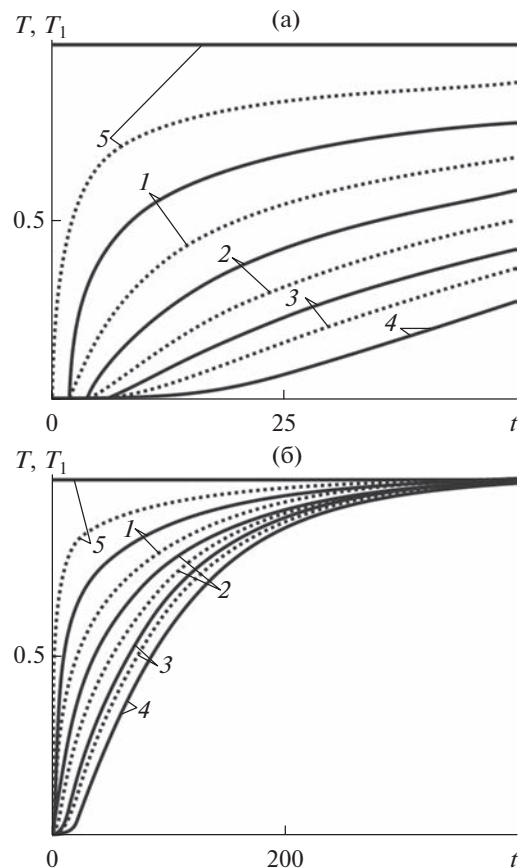


Рис. 6. Сопоставление эволюций температурных полей восходящего (пунктирные кривые) и нисходящего (сплошные кривые) потоков при $Pv = 0.1$ в различных точках z : 1 – 0.2, 2 – 0.4, 3 – 0.6, 4 – 1, 5 – 0.

ния температурных полей в теплообменной системе при $Pv = 0.1$ (в сравнении с $Pv = 0.01$, рис. 2–5) сохраняются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитый аналитико-численный подход позволяет осуществлять детальный анализ особенностей теплообменных процессов в переходном режиме, что особенно важно для прогноза динамики температуры в установках с высокой интенсивностью теплообмена. Учет переходных процессов имеет особое значение в режиме пуска системы с интенсивным теплообменом, особенно в экстремальных условиях пристеночного парового слоя.

Установлено, что динамика температурного поля встречных потоков определяется единым конвективно-кондуктивным параметром $Pv = \nu r_c / (\alpha D)$, который увеличивается при возрастании вклада конвективного переноса по отношению к теплоотдаче. Показано, что модель позволяет оценивать относительный вклад конвекции и теплообмена, причем при выбранных значениях Pv преобладает теплообмен между восходящим и нисходящим потоками. Это приводит к тому, что кинематическая температурная волна, которая сформировалась бы при отсутствии теплообмена между потоками, распадается, а температурный фронт сглаживается. В рассмотренном диапазоне значений Pv вклад конвективных процессов, которые соответствуют кинематическим волнам, существенно подавлен, однако с увеличением числа Pv влияние фронтовых явлений увеличивается.

На основе анализа результатов вычислительных экспериментов установлено, что вблизи входа нисходящего потока в петлю и выхода восходящего потока из петли при $Pv \leq 0.1$ наблюдается максимальная скорость изменения температуры. Время запаздывания минимально вблизи точки $z = 0$, при увеличении значения координаты время запаздывания возрастает и при $z = 1$ (в точке смены направления) достигает $t = 10^3$. Из сравнения температурных кривых следует возрастающая с уменьшением Pv идентичность процессов установления для нисходящего и восходящего потоков температурного поля, а динамика температурного поля на выходе из петли определяет интегральную величину теплообмена.

Разработанная модель позволяет определить характерное безразмерное время установления температуры в исследуемой системе, которое при $Pv = 0.01$ достигает $t = 2 \times 10^4$.

Таким образом, развитая аналитико-численная модель представляет новые возможности для исследования физических закономерностей формирования полей температуры встречных потоков.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 22-22-00132).

Обозначения. ρ — плотность жидкости, кг/м^3 ; c — удельная теплоемкость циркулирующей жидкости, Дж/(кг К) ; $\alpha = 2 \kappa / r_0$ — коэффициент теплоотдачи системы, $\text{Вт/(м}^3 \text{ К)}$; κ — ньютоновский коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт/(м}^2 \text{ К)}$; r_0 — радиус внутренней трубы, м; D — длина участка теплообмена, м; v — скорость жидкости в трубе, м/с; ω , δ , γ — вспомогательные функции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коротаев Г.К., Шутяев В.П. Численное моделирование циркуляции океана со сверхвысоким пространственным разрешением // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2020. Т. 56. № 3. С. 334.
2. Козина О.В., Дугин В.С. Климатообразующая роль океанических течений // Вестн. Нижневартковск. гос. ун-та. 2013. № 3. С. 22.
3. Лукаков Ю.И., Камышев Н.Г., Шабанов П.Д. Перенос тепла кровью: сопоставление расчетных и экспериментальных данных // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. 2009. Т. 7. № 4. С. 3.
4. Данилушкин И.А., Лежнев М.В. Структурное представление процесса теплообмена при встречном направлении взаимодействующих потоков // Вестн. Самарск. гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. 2007. № 1(19). С. 16.
5. Булыгин Ю.А., Бородин В.В. Моделирование “горячей” промывки нефтяных скважин мобильными колтюбинговыми установками // Насосы. Турбины. Системы. 2018. № 2(27). С. 62.
6. Рамазанов А.Ш., Акчурун Р.З. Моделирование распределения температуры в бурящейся скважине // Вестн. Башкирск. ун-та. 2016. Т. 21. № 2. С. 269.
7. Тимофеев Н.Г., Скрябин Р.М., Пинигин В.В. О температурном режиме при бурении скважин в условиях криолитозоны // Вестн. Сев.-Вост. фед. ун-та им. М.К. Аммосова. Сер. Науки о Земле. 2017. № 3(07). С. 54.
8. Diaz G. Numerical Investigation of Transient Heat and Mass Transfer in a Parallel-flow liquid-desiccant Absorber // Heat Mass Transfer. 2010. V. 46. P. 1335.
9. Heller A. CFD Simulation of the Thermal Performance of a Parallel Counter-Parallel Flow Heat Exchanger for the Treatment of Hypothermia. Dis., Prof. Papers, and Capstones. Las Vegas: University of Nevada, 2014. 172 p.
10. Krasniqi D., Selimaj R., Krasniqi M., Filkoski R.V. Thermal Dynamic Analysis of Parallel and Counter Flow Heat Exchangers // Int. J. Mech. Eng. Technol. (IJMET). 2018. V. 9. № 6. P. 723.
11. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитические методы теории теплопроводности и ее приложения. М.: URSS, 2017. 1080 с.
12. Den Iseger P. Numerical Transform Inversion Using Gaussian Quadrature // Probability in the Engineering and Informational Sciences. 2006. № 20. P. 1.
13. Филиппов А.И., Зеленова М.А. Релаксационные процессы в скважине после пуска насоса // Инж. физика. 2020. № 10. С. 17.
14. Филиппов А.И., Ковальский А.А., Ахметова О.В., Зеленова М.А., Губайдуллин М.Р. Макроскопическое фильтрационное поле давления в среде с двойной пористостью // ИФЖ. 2021. Т. 94. № 4. С. 863.

О МЕХАНИЗМЕ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ ПАРОВОЙ ПЛЕНКИ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ПЛЕНОЧНОМ КИПЕНИИ

© 2023 г. П. К. Канин^{1, *}, В. В. Ягов¹, А. Р. Забиров^{1, 2, 3},
И. А. Молотова^{1, 3}, М. М. Виноградов¹, В. А. Рязанцев¹

¹ФГБОУ ВО Национальный исследовательский университет
“Московский энергетический институт”, Москва, Россия

²ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

³ФБУ Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, Москва, Россия

*E-mail: kaninpk@mpei.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Представлены новые экспериментальные данные по охлаждению шаров из никеля и дюралюминия в недогретых воде и этаноле и обобщение комплексных экспериментальных исследований, проведенных авторами с 2015 по 2022 г. Изложена гипотеза о механизме дестабилизации паровой пленки при нестационарном охлаждении высокотемпературных тел, а также предложены новые соотношения для оценки температурного напора при прекращении пленочного кипения насыщенной и недогретой жидкости. Полученные уравнения проверены на большом массиве собственных экспериментальных данных, а также на данных других исследователей и демонстрируют хорошее качественное и количественное согласие с экспериментом.

DOI: 10.31857/S0040364423020084

ВВЕДЕНИЕ

Пленочное кипение является нежелательным в промышленности из-за низкой теплоотдачи и зачастую связано с возникновением аварийных ситуаций. Именно по этой причине прогнозирование прекращения пленочного кипения актуально для закалки, криогеники и безопасности АЭС с легководными ядерными реакторами, где неизбежно возникает необходимость проведения оценок соответствующего температурного напора в рамках анализа безопасности при рассмотрении задач, связанных с повторным заливом активной зоны ядерного реактора. Исследование нестационарного пленочного кипения также является одним из направлений изучения закономерностей парового взрыва [1, 2].

Несмотря на то что пленочное кипение исследуется по всему миру уже более 50 лет, сегодня интерес к описанной задаче только возрастает. Существует множество подтверждений экспериментального факта, что при нестационарном охлаждении высокотемпературных тел в недогретой воде дестабилизация паровой пленки и переход к существенно более интенсивному процессу теплообмена возможны, даже если средняя температура поверхности превышает критическую температуру воды ($T_{\text{кр}} = 374^\circ\text{C}$), например, [3, 4]. Темп охлаждения при этом может превышать 200 К/с, а коэф-

фициент теплоотдачи — на порядок превосходить характерный для пленочного кипения насыщенной жидкости при тех же условиях. В литературе это явление часто называют быстрым охлаждением (rapid cooling или quenching). Тем не менее понимание механизма дестабилизации паровой пленки до сих пор отсутствует [5]. Кроме различных эмпирических соотношений (например, [6, 7]), существуют различные подходы к оценке температурного напора при прекращении пленочного кипения. Наибольшей популярностью пользуются модель Беренсона [8] и ее модификация, полученная Генри [9]. Данные модели основаны на предположении главенства механизма гидродинамической неустойчивости при дестабилизации паровой пленки. Также известны идеи [10, 11], в которых как основной механизм рассматривается смачивание охлаждаемой поверхности. Представляется, что оба указанных механизма не могут считаться основными, а модели [8–11] неуниверсальны и показывают хорошее согласие с экспериментом лишь для ограниченного набора жидкостей, материалов поверхности теплообмена и режимных параметров. Анализ упомянутых моделей проводился многими исследователями, а также достаточно подробно рассмотрен в [12].

Изучение пленочного кипения недогретой жидкости ведется на кафедре инженерной теплофизики НИУ “МЭИ” уже не первый год. Собранный

колоссальный массив экспериментальных данных по охлаждению высокотемпературных (нагретых выше T_{cr}) металлических шаров диаметром 38–45 мм из различных материалов в воде и неводных жидкостях.

Важной особенностью проведенных экспериментов является измерение температуры опытного образца в нескольких точках. Для этого внутри шаров размещаются 4–5 хромель-алюмелевых кабельных термопар: одна из них располагается в центре шара, а остальные монтируются у поверхности. Подробнее схема экспериментальных образцов, методика проведения эксперимента, обработки экспериментальных данных, а также некоторые результаты экспериментов описаны в [13–16]. В рамках настоящей статьи продемонстрированы результаты новых экспериментов по охлаждению шаров из никеля и дюралюминия в недогретых воде и этаноле.

Стоит отметить, что, хотя неводные жидкости часто используются в экспериментах по испарению одиночных капель (например, в [12]), эксперименты по нестационарному охлаждению металлических шаров проводились преимущественно в воде и криогенных жидкостях. Огромное количество современных экспериментов по охлаждению цилиндрических экспериментальных образцов (например, [17, 18]) посвящены изучению так называемого толерантного топлива (accident tolerant fuel [19]) для АЭС с легководными ядерными реакторами и потому полностью сосредоточены на кипении недогретой воды. В свою очередь эксперименты авторов проведены с бинарными смесями вода–этанол и чистыми жидкостями, существенно различающимися по теплофизическим свойствам (вода, этанол, изопропанол, перфторгексан, азот, аргон) при давлениях от атмосферного до 1 МПа и недогревах, достигающих 161 К.

Цель данной работы – проанализировать применимость новых формул для оценки температурного напора при прекращении пленочного кипения недогретой и насыщенной жидкости, основанных на ранее разработанной гипотезе о механизме дестабилизации паровой пленки, а также представить обоснование предложенных моделей на основе качественного анализа экспериментальных данных и прямого сравнения результатов расчетов по новым формулам с обширным массивом экспериментальных данных авторов и данных других исследователей.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ ПАРОВОЙ ПЛЕНКИ

Гипотеза о механизме дестабилизации паровой пленки была впервые опубликована в 2018 г. в [20]. В этой же статье предложена качественная модель для оценки средней температуры поверхности в момент прекращения пленочного кипения,

в дальнейшем для краткости она называется температурой перехода T_{tr} . В основе предлагаемой гипотезы лежат собственные наблюдения, а также выводы других исследователей.

При пленочном кипении в результате приближения гребней волн жидкости к охлаждаемой поверхности, а также неоднородности ее рельефа и теплофизических свойств возможны охлаждение малых участков поверхности ниже температуры предельного перегрева жидкости T_{lim} и возникновение прерывистых локальных контактов жидкости с поверхностью. Естественной причиной дестабилизации паровой пленки при пленочном кипении служит возникновение стойкого локального контакта. Здесь под “стойким” контактом подразумевается такой, из которого в дальнейшем происходит распространение фронта охлаждения по всей поверхности теплообмена. Фактически речь идет о возникновении “холодных пятен”, небольших смоченных областей поверхности, о которых сообщалось во многих исследованиях, например в [21]. Возможность возникновения стойкого контакта и распространения фронта охлаждения определяется тем, насколько эффективно отводится тепло от смоченной области за счет интенсивного испарения жидкости.

Приближенная модель строится для общего случая возникновения контакта жидкости с выступом шероховатости поверхности. При этом предполагается:

- 1) паровая пленка волнистая;
- 2) контакт жидкости с поверхностью возникает при локальном перегреве стенки не более $\Delta T_{lim} = (T_{lim} - T_{sat})$, где T_{sat} – температура насыщения жидкости;
- 3) в недогретой жидкости на границе с паровой пленкой присутствует свободноконвективное подъемное течение, при этом скорость жидкости у границы раздела фаз максимальна и конечна, поскольку плотность пара ρ'' значительно меньше плотности жидкости ρ' .

Схематично область контакта изображена на рис. 1. Контакт происходит на очень малых масштабах: характерный размер выступа шероховатости обычно порядка 1 мкм, а толщина испаряющейся пленки жидкости δ_m , как было показано в [22], – 0.01 мкм. Именно поэтому в общем случае рассматривается выступ шероховатости: любая техническая поверхность не может считаться гладкой по отношению к жидкой пленке. Движение жидкости, генерация мелких пузырьков и колебания паровой пленки существенно искажают изображение при визуальном наблюдении процесса или видеосъемке, т.е. можно лишь предполагать, как выглядит область контакта.

Локальный контакт возможен, только если температура выступа оказалась ниже, чем темпе-

ратура предельного перегрева охлаждающей жидкости. Для воды при атмосферном давлении соответствующий температурный напор $\Delta T_{\text{lim}} \approx 205$ К. При таком высоком перегреве в узкой кольцевой зоне происходит интенсивное испарение жидкости. Приток жидкости G_l в зону испарения обеспечивается градиентом капиллярного давления за счет кривизны мениска испаряющейся жидкой пленки и пропорционален комплексу $\sigma \delta_m / \nu$, где σ — поверхностное натяжение, ν — вязкость жидкости.

Если тепловой поток q_{ev} , отводимый за счет испарения пленки жидкости в зоне контакта, оказывается выше, чем тепловой поток, который подводится к поверхности из объема тела q_v , то фронт охлаждения начинает распространяться из зоны контакта по всей поверхности теплообмена. В статье [20] для оценки теплового потока q_{ev} предложен оригинальный комплекс, соответствующий гидромеханическому пределу:

$$q_{\text{ev}} = \frac{C_1 h_{\text{lg}} \sigma}{\nu}, \quad (1)$$

а плотность теплового потока q_v определяется соотношением

$$q_v = C_2 \Delta T_0 \frac{\epsilon}{\sqrt{t_0}}.$$

Здесь C_1 — константа порядка 10^{-3} ; h_{lg} — удельная теплота парообразования; C_2 — константа порядка 1; $\epsilon = (\rho c \lambda)^{0.5}$ — тепловая активность материала, ρ — плотность материала, c — теплоемкость, λ — теплопроводность; t_0 — характерное время контакта; $\Delta T_0 = (T_{\text{tr}} - T_{\text{lim}})$ — температурный напор, соответствующий моменту дестабилизации паровой пленки.

Из условия равенства плотностей тепловых потоков q_{ev} и q_v можно получить общий вид соотношения для оценки температурного напора в момент прекращения пленочного кипения с числовым множителем $C_3 \sim 10^{-3}$:

$$\Delta T_0 = T_{\text{tr}} - T_{\text{lim}} = C_3 \frac{h_{\text{lg}} \sigma / \nu}{\epsilon} \sqrt{t_0}. \quad (2)$$

В статье [20] характерный масштаб времени t_0 получен из анализа гидродинамики жидкости с использованием качественной аналогии с результатами П.Л. Капицы [23] для стекающей в неподвижном газе ламинарной жидкой пленки. При таком подходе получается, что плотность теплового потока в результате нестационарной теплопроводности q_v увеличивается с ростом недогрева жидкости, и, соответственно, температура перехода снижается. Хотя это касается в основном количественного влияния недогрева на условия дестабилизации паровой пленки (для компенсации этого эффекта внесена эмпирическая поправка),

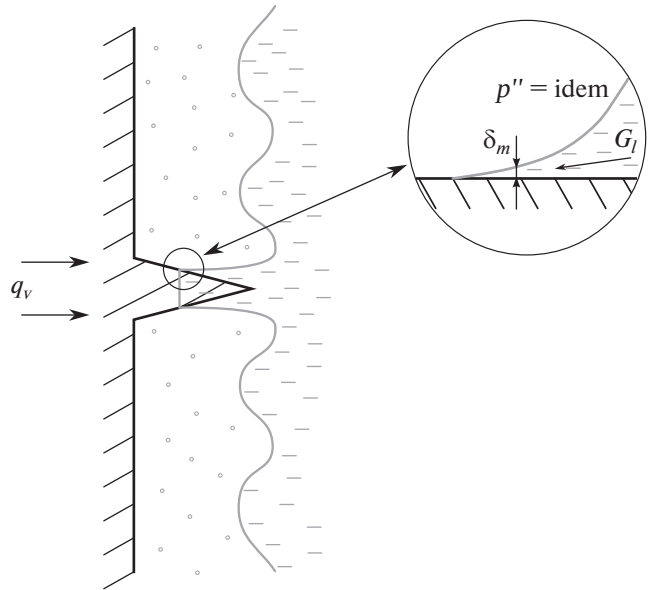


Рис. 1. Схема локального контакта жидкости с поверхностью.

данный результат противоречит экспериментальным наблюдениям. Кроме того, согласно статье [24], перенос результатов [23] на другие задачи без проведения дополнительного анализа может приводить к некорректным результатам. Таким образом, модель, описанную в [20], можно считать лишь первой удачной попыткой количественно оценить температуру перехода.

Авторами получены более строгие соотношения как для насыщенной, так и недогретой жидкости. Рассмотрим сначала случай насыщенной жидкости. Поскольку контакт с выступами шероховатости представляется наиболее вероятным, рассмотрим участок поверхности с выступом, диаметр которого d_R пропорционален его высоте R_z . Тогда общее количество теплоты, отводимое от поверхности выступа при контакте с жидкостью, с учетом притока жидкости G_l определяется с точностью до числового множителя C_4 как

$$Q_t = C_4 \frac{h_{\text{lg}} \sigma}{\nu} \delta_m R_z.$$

Объем жидкости V в пленке, смачивающей выступ, пропорционален $\delta_m R_z^2$. Для испарения этого объема в течение времени t_0 потребуется тепловой поток Q_{vap} , равный

$$Q_{\text{vap}} = \dot{m} h_{\text{lg}} = \frac{\rho' V}{t_0} h_{\text{lg}} \sim \frac{\rho' \delta_m R_z^2}{t_0} h_{\text{lg}}.$$

Если предположить, что все тепло, отводимое от тела, расходуется на испарение жидкой пленки, то из равенства Q_t и Q_{vap} можно получить t_0 в форме

$$t_0 = C_5 \frac{\mu}{\sigma} R_z.$$

С учетом $G_l = \rho' u \delta_m$ скорость движения жидкости от пика выступа к его основанию определяется как $u = C_6 \sigma / \mu$. Таким образом, за время t_0 жидкость движется от вершины выступа к его основанию со скоростью u , а температура по высоте выступа изменяется от T_{lim} до T_{tr} . В итоге, подставляя t_0 в общее соотношение (2), для насыщенной жидкости получаем формулу с числовым множителем $C_7 = O(10^{-3})$

$$\Delta T_0 = T_{\text{tr}} - T_{\text{lim}} = C_7 \frac{h_g \sigma / \nu}{\epsilon} \sqrt{\frac{\sigma}{\mu}} R_z. \quad (3)$$

Любое макроскопическое движение, ведущее к контакту жидкости с охлаждаемой поверхностью, может зарождаться в жидкости, где плотность на 2–3 порядка выше, чем в паре. В насыщенной жидкости движение возникает из-за отрыва паровых пузырей с поверхности паровой пленки. Поскольку исходный импульс обусловлен паровыми объемами, а их обтекание жидкостью происходит почти без трения, логично предположить, что поперечная к поверхности паровой пленки скорость жидкости составляет малую долю от скорости всплытия паровых пузырей (размером порядка капиллярной постоянной):

$$u_\infty \approx 0.17 \left(\frac{\sigma g \Delta \rho}{\rho'^2} \right)^{1/4} \approx 0.17 \left(\frac{\sigma g}{\rho'} \right)^{1/4}.$$

Вследствие ее малости, при анализе капиллярного течения вдоль выступа шероховатости эта скорость не учитывается.

В недогретой жидкости скорость на границе с паровой пленкой конечна и определяется максимальной скоростью свободной конвекции

$$u_i \approx \sqrt{g \beta \Delta T_{\text{sub}} z / \text{Pr}},$$

где g – ускорение свободного падения, β – коэффициент термического расширения жидкости, $\Delta T_{\text{sub}} = (T_{\text{sat}} - T_{\text{liq}})$ – недогрев жидкости, z – характерный масштаб тела (для шара – диаметр), Pr – число Прандтля жидкости.

Напомним, межфазная граница жидкость/пар волнистая. Поскольку фазовая скорость обычно того же порядка, но несколько выше, чем средне-массовая скорость жидкости в пленке, естественно принять, что в анализируемом случае характерная поперечная скорость жидкости имеет порядок максимальной скорости свободной конвекции u_i , а соответствующая плотность потока импульса волны жидкости, проходящего сквозь паровую пленку, имеет порядок $\rho' u_i^2$.

Качественно ясно, что уменьшение толщины паровой пленки за счет конденсации пара на меж-

фазной границе при увеличении недогрева может способствовать увеличению смоченной площади: контакт жидкости с поверхностью одновременно происходит на нескольких выступах. Также логично предположить, что смоченная область поверхности существует дольше, чем смоченный выступ шероховатости, а потому возрастает и масштаб времени t_0 , а вместе с ним и вероятность дестабилизации паровой пленки. Таким образом, для получения формулы для недогретой жидкости необходимо учесть увеличение площади контакта и скорректировать масштаб времени t_0 . Для этого предлагается использовать отношение потока импульса, вызванного волновым движением недогретой жидкости, к потоку импульса, который возникает в насыщенной жидкости в результате всплытия паровых пузырей:

$$\frac{\rho' u_i^2}{\rho' u_\infty^2} = C_8 \frac{g \beta \Delta T_{\text{sub}} z / \text{Pr}}{(\sigma g / \rho')^{1/2}}.$$

В результате получаем итоговое соотношение для температурного напора в момент дестабилизации паровой пленки при пленочном кипении недогретой жидкости с числовым множителем $C_9 = O(10^{-2})$:

$$T_{\text{tr}} - T_{\text{lim}} = C_9 \frac{h_g (\rho'^3 \sigma g)^{1/4}}{\epsilon} \sqrt{\frac{\beta \Delta T_{\text{sub}} z}{\nu \text{Pr}}} R_z. \quad (4)$$

Полученные формулы (3) и (4) представляют собой нелинейные уравнения, которые необходимо решать итерационно (обычно достаточно 3–4 итераций), поскольку температура перехода T_{tr} также используется при определении тепловой активности ϵ . Свойства жидкости необходимо определять по температуре насыщения.

ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ ПАРОВОЙ ПЛЕНКИ

Качественный анализ. Наличие волн на межфазной поверхности жидкость–пар при пленочном кипении не вызывает сомнений, поскольку паровая пленка неустойчива. Хотя в статье [25] указано, что, согласно визуальным наблюдениям пленочного кипения недогретых жидкостей, паровая пленка гладкая, противоречие возникает лишь на первый взгляд. В [20] при получении масштаба времени t_0 проведена оценка характерной длины волны для воды, которая составила около 1 мм. Если амплитуда волны значительно меньше ее длины, становится ясно, что волны на межфазной границе капиллярные и визуально могут быть не заметны с учетом относительно крупных размеров образцов (38–45 мм) в экспериментах авторов.

Не вызывает сомнения, что контакт жидкости с поверхностью возможен только при температу-

ре поверхности в зоне контакта около T_{lim} . Это подтверждают результаты экспериментов [26, 27].

Возникновение прерывистых контактов жидкости с охлаждаемой поверхностью при средней температуре поверхности выше T_{lim} экспериментально обнаружено в исследованиях [21, 28], а также предполагается возможным во многих современных публикациях, например в [29, 30].

О появлении локального контакта с выступами шероховатости поверхности при пленочном кипении стало известно еще в 1966 г. в результате экспериментов, описанных в [31]. Позже в [32] отложения и загрязнения поверхности (в особенности при кипении воды) рассматриваются как выступы шероховатости, способствующие повышению температуры перехода. Тем не менее влияние шероховатости неоднозначно. Так, в [12] утверждается, что шероховатость влияет очень слабо, а согласно результатам [33], при увеличении шероховатости поверхности металлических цилиндров температура перехода в среднем возрастает слабо, однако вместе с тем существенно увеличивается ее неопределенность.

Проведены эксперименты по охлаждению никелевого шара диаметром 40 мм, обработанного пескоструйкой, в недогретых воде и этаноле. Максимальная высота выступов шероховатости R_z составила 21.31 мкм. При этом в экспериментах в воде шар охлаждался быстрее, чем аналогичный образец с полированной поверхностью (R_z не более 5 мкм), а в этаноле, наоборот, медленнее. Соответственно, температура перехода при охлаждении в воде при увеличении шероховатости возрастала, а в этаноле убывала. Усредненные термограммы, демонстрирующие процесс охлаждения поверхности данных шаров, представлены на рис. 2. Температура перехода по экспериментальным термограммам определяется как точка перегиба. Сильная положительная корреляция недогрева и температуры перехода сегодня уже не вызывает сомнений и наглядно демонстрируется на представленных графиках. Методика проведения экспериментов, используемая коллективом, достаточно подробно рассмотрена в статьях [13–16].

Результаты экспериментов по охлаждению цилиндров из FeCrAl в недогретой воде, описанные в [18], показали, что увеличение шероховатости приводит к снижению температуры перехода. Авторы объяснили это ухудшением смачиваемости поверхности, ориентируясь по значениям краевого угла, полученного в экспериментах при комнатной температуре. Важно отметить, что, согласно [34], характерный краевой угол зависит от способа смачивания — существует гистерезис при натекании и оттекании жидкости, который также зависит и от шероховатости поверхности. Поэтому оценки краевого угла в [18] могут быть нерелевантны для

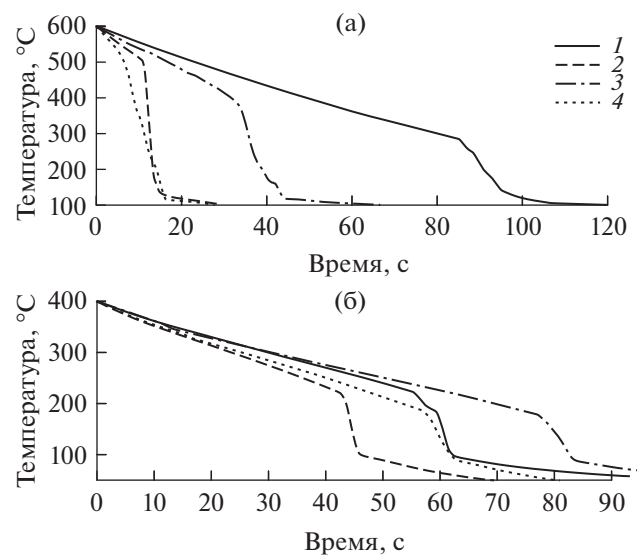


Рис. 2. Осредненные термограммы охлаждения полированного никелевого шара 40 мм (1, 2) и обработанного пескоструйкой (3, 4): (а) — в воде при $T_{\text{liq}} = 80^\circ\text{C}$ (1, 3) и 50°C (2, 4); (б) — в этаноле при $T_{\text{liq}} = 10^\circ\text{C}$ (1, 3) и -50°C (2, 4).

пленочного кипения, особенно если учитывать характерные для него высокие перегревы стенки.

Значительное изменение динамики пленочного кипения возможно в предельных случаях: при охлаждении тел с гидрофобными [35] или гидрофильными покрытиями [36]. Однако совершенно необходимо учитывать, что покрытия могут значительно отличаться от основного материала охлаждаемого тела по теплофизическим свойствам. Низкотеплопроводные покрытия позволяют существенно повысить темп охлаждения даже при кипении криогенных жидкостей. Так, в экспериментах, описанных в статье [37], темп охлаждения медной пластины при обтекании падающей пленкой жидкого азота увеличивался в четыре раза при наложении слоя вакуумной смазки толщиной 0.25 мм.

В [20] показано влияние тепловой активности, многократно подтвержденное в экспериментах по охлаждению металлических шаров из различных материалов. В качестве примера, при охлаждении полированного никелевого опытного образца в насыщенной воде при атмосферном давлении $T_{\text{tr}} \approx 240^\circ\text{C}$, а при охлаждении аналогичного шара из нержавеющей стали $T_{\text{tr}} \approx 334^\circ\text{C}$.

Важно, что в результате нагрева и охлаждения состояние поверхности металлических тел изменяется и оказывает влияние на температуру перехода и темп охлаждения. Выполнены эксперименты по охлаждению шара из дюралюминия диаметром 40 мм в этаноле при атмосферном давлении (рис. 3), которые продемонстрировали, что при последовательном нагреве и охлаждении опытного образ-

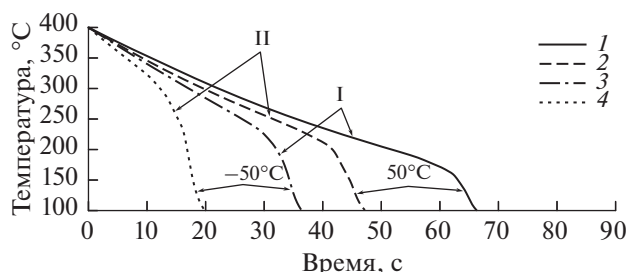


Рис. 3. Осредненные термограммы охлаждения полированных шаров из дюралюминия диаметром 40 мм в этаноле при атмосферном давлении и температуре жидкости 50°C (1, 2) и –50°C (3, 4); I – первая серия экспериментов, II – вторая.

ца темп охлаждения и температура перехода могут меняться значительно из-за окисления охлаждаемой поверхности. Так, при температуре этанола 50°C температура перехода в первой серии экспериментов составила 187°C, а во второй – 208°C. При снижении температуры жидкости до –50°C разница еще значительнее: 232°C и 332°C соответственно. Краевой угол смачивания (при комнатной температуре), как показали эксперименты [38], при окислении поверхности уменьшается. Это также подтверждается экспериментами по охлаждению цилиндров из FeCrAl, SiC-CVD и цирколая-4, описанными в [17].

Сегодня закономерности смачиваемости поверхности при высоких перегревах, характерных для пленочного кипения, изучены недостаточно. Предложенные модели не описывают все многообразие эффекта шероховатости в различных жидкостях: в формулах (3) и (4) повышение шероховатости приводит к увеличению температуры перехода. Тем не менее перечисленные факты позволяют сделать вывод, что смачиваемость поверхности выступает гораздо менее значительным параметром, чем тепловая активность материала, которая в уравнениях (3) и (4) стоит в знаменателе. Учитывая вышесказанное, можно отметить, что быстрое охлаждение до T_{lim} поверхностных неоднородностей (оксидных пятен, выступов шероховатости, загрязнений) по сравнению с телом в среднем и, соответственно, возникновение в их окрестностях локальных контактов с жидкостью выглядят вполне правдоподобными. При этом изменчивость характеристик смачиваемости делает очень сложным практическое применение моделей [10, 11] и, несомненно, должна приводить к высокой неопределенности прогноза.

В статье [39] представлены результаты численного моделирования задачи о нестационарном охлаждении цилиндров из различных металлов с точечным стоком тепла $q = 1\text{--}1000\text{ МВт/м}^2$, действующим на небольшом участке поверхности цилиндра в течение 1 с. Показано, что плоский сток

тепла диаметром 5 мкм не обеспечивает быстрого охлаждения поверхности цилиндра даже при $q = 1000\text{ МВт/м}^2$. При увеличении площади стока тепла до $\sim 1\text{ мм}^2$ условия для распространения фронта охлаждения по поверхности создаются в пределах 0.1–1 с при $q = 50\text{ МВт/м}^2$. Размер такого смоченного участка довольно хорошо согласуется с оценкой длины волны на межфазной границе жидкость–пар, упомянутой ранее. Так как этот размер существенно превышает масштаб шероховатости любой технической поверхности, данный результат косвенно подтверждает предположение, что охлаждающая жидкость может одновременно касаться нескольких выступов шероховатости. Такие высокие плотности теплового потока q выбраны в соответствии с предложенной гипотезой о механизме дестабилизации паровой пленки. Согласно гипотезе, в области контакта жидкости с поверхностью происходит интенсивное испарение жидкой пленки с характерной плотностью теплового потока $q_{\text{ev}} \sim 10^{-3} h_{\text{lg}} \sigma / \nu$, величина которой определяется теплофизическими свойствами жидкости. С учетом атмосферного давления при определении свойств жидкости по температуре насыщения q_{ev} для воды составляет около 150 МВт/м², для 96%-ного этанола – 20 МВт/м², для изопропанола – 16 МВт/м², для аргона и азота – примерно 10 МВт/м², для перфторгексана – 2 МВт/м². Вместе представленные результаты численного моделирования и приведенные оценки служат обоснованием корректности комплекса q_{ev} и объясняют, почему быстрое охлаждение в воде возможно даже для медных шаров [3] при недогреве более 20 К, а для перфторгексана это явление не наблюдается даже при недогреве свыше 100 К при охлаждении шара из нержавеющей стали [25]. Основная причина – значительное различие входящих в q_{ev} теплофизических свойств рассмотренных жидкостей (справочная информация представлена в таблице).

Высокая роль теплофизических свойств жидкости, входящих в формулу (1) для q_{ev} , также качественно подтверждается представленными термограммами (рис. 2): прекращение пленочного кипения при охлаждении полированных шаров в воде происходит при больших температурных напорах, чем в этаноле. Кроме того, результаты экспериментов с бинарными смесями вода–этанол [15], где уменьшение доли спирта в растворе способствует повышению h_{lg} , тоже согласуются с приведенными оценками – температура перехода увеличивается с уменьшением концентрации спирта в растворе. Повышение давления также способствует увеличению q_{ev} за счет роста удельной теплоты парообразования, что подтверждается экспериментами, представленными в статье [20], где температура перехода при охлаждении шара из нержавеющей стали в этаноле при давлении 0.3 МПа

Основные теплофизические свойства охлаждающих жидкостей в состоянии насыщения при атмосферном давлении

Жидкость	$T_{cr}, ^\circ\text{C}$	$T_{lim}, ^\circ\text{C}$	$T_{sat}, ^\circ\text{C}$	$h_{lg}, \text{кДж/кг}$	$\sigma, \text{мН/м}$	$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$
Вода	374.0	308	99.6	2257.5	58.9	0.294
Вода—этанол (0.75/0.25 по массе)	348.6	282.9	85.6	1904.8	44.5	0.548
Вода—этанол (0.5/0.5 по массе)	319.2	259.1	81.8	1553.0	33.0	0.819
Вода—этанол (0.25/0.75 по массе)	285.4	232.0	79.6	1201.3	23.8	0.953
Этанол	241.6	195.7	78.4	849.6	16.7	0.598
Изопропанол	235.9	191.2	82.3	662.3	15.8	0.665
Перфторгексан	175.6	135.7	57.0	84.4	8.2	0.272
Аргон	-122.5	-142.9	-185.9	161.1	12.5	0.187
Азот	-147.0	-163.2	-195.8	199.2	8.9	0.199

(и выше, до 0.9 МПа) превышала критическую температуру охлаждающей жидкости.

Сравнение с экспериментальными данными. В результате прямого сравнения расчетных температур перехода с экспериментальными значениями для уравнений (3) и (4) подобраны числовые множители $C_7 = 0.003$ и $C_9 = 0.085$. Общий массив экспериментальных данных, по которому подобраны эмпирические константы, включал наиболее надежные результаты авторских экспериментов (с наименьшей неопределенностью) по охлаждению полированных шаров диаметром 38–45 мм из нержавеющей стали и никеля при давлениях от атмосферного до 0.3 МПа в следующих жидкостях: вода, этанол, азот, аргон, изопропанол, перфторгексан, а также водные растворы с массовой долей этанола от 30 до 60%.

С подобранным множителем $C_7 = 0.003$ формула (3) для насыщенной жидкости проверялась по массиву из 42 экспериментальных точек, включающему экспериментальные данные по охлаждению образцов из нержавеющей стали и никеля в воде при давлении до 0.2 МПа, азота и аргона при атмосферном давлении, изопропанола при атмосферном давлении, бинарного раствора вода—этанол с массовой долей этанола 60% при давлении до 0.2 МПа. Кроме того, соотношение проверено по экспериментальным данным по охлаждению цилиндров из циркалоя-4 с окисленной (ZrO_2) и чистой поверхностью [29], из инконеля-600, циркония и нержавеющей стали с различной шероховатостью [40]. Результаты сравнения экспериментального температурного напора $\Delta T_{exp} = (T_{tr} - T_{sat})$ и аналогичного расчетного ΔT_{calc} представлены на рис. 4.

Стоит отметить, что шероховатость поверхности в процессе проведения экспериментов не контролировалась и в большинстве случаев максимальный масштаб шероховатости R_z принят равным 5 мкм (наиболее характерный для технической поверхности). Поэтому в некоторых случаях избыточное завышение оценки может быть связано с несоот-

ветствием реального масштаба шероховатости принятому при расчете. Так, например, завышенными оказались температурные напоры для никелевого опытного образца при охлаждении в воде ($\Delta T_{exp} = 140 \text{ К}$, $\Delta T_{calc} = 220 \text{ К}$) и для шара из нержавеющей стали в изопропанол ($\Delta T_{exp} = 71 \text{ К}$, $\Delta T_{calc} = 110 \text{ К}$): перед проведением соответствующих экспериментов шары полировались наждачной бумагой с зернистостью 240. Сильно выделяются эксперименты [29] при кипении воды при 0.5 МПа: оценка оказалась занижена более чем в два раза. Эти экспериментальные результаты по величине температуры перехода довольно необычны для насыщенной воды. Согласно опыту авторов,

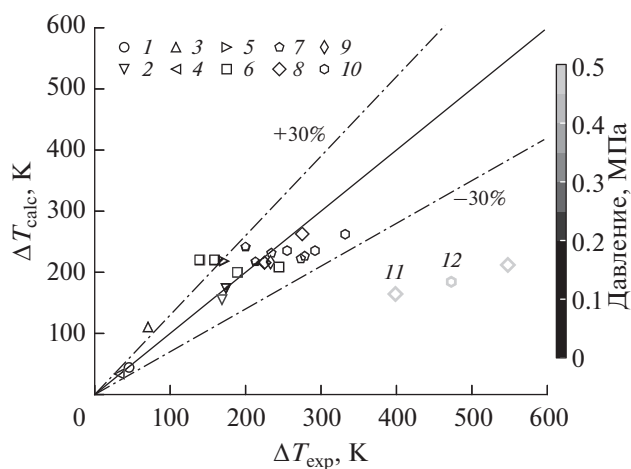


Рис. 4. Сравнение результатов расчета по формуле (3) для насыщенной жидкости с осредненными экспериментальными данными для комбинаций жидкость—материал: 1 — аргон—нержавеющая сталь, 2 — этанол + вода—нержавеющая сталь, 3 — изопропанол—нержавеющая сталь, 4 — азот—нержавеющая сталь, 5 — вода—инконель-600 [40], 6 — вода—никель, 7 — вода—нержавеющая сталь, 8 — вода—циркалой [29], 9 — вода—цирконий [40], 10 — вода— ZrO_2 [29], 11 — вода—полированный циркалой-4 при 0.5 МПа [23], 12 — вода—окисленный циркалой-4 при 0.5 МПа [23].

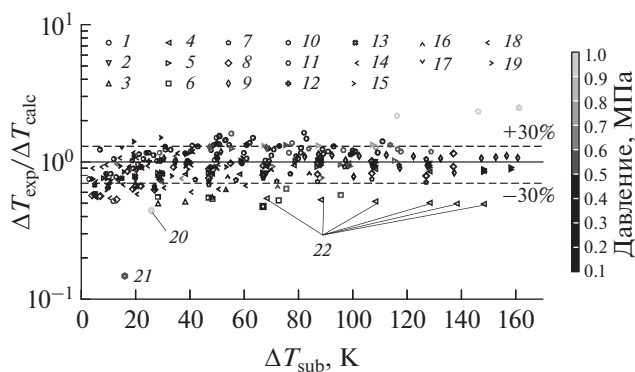


Рис. 5. Сравнение результатов расчета по формуле (4) для недогретой жидкости с осредненными экспериментальными данными для комбинаций жидкость–материал: 1 – этанол + вода–нержавеющая сталь, 2 – этанол–дюралюминий, 3 – этанол–золото, 4 – этанол–никель, 5 – этанол–нержавеющая сталь, 6 – этанол–серебро, 7 – перфторгексан–никель, 8 – перфторгексан–нержавеющая сталь, 9 – изопропанол–нержавеющая сталь, 10 – азот–никель, 11 – вода–дюралюминий, 12 – вода–золото, 13 – вода–инконель-600 [40], 14 – вода–никель, 15 – вода–нержавеющая сталь, 16 – вода–серебро, 17 – вода–циркалой [29], 18 – вода–цирконий [40], 19 – вода– ZrO_2 [29], 20 – азот–никель при 1.0 МПа, 21 – азот–никель при 0.5 МПа, 22 – этанол–никель (пескоструйка, $R_z = 21.31$ мкм).

дестабилизация паровой пленки на поверхности полированного цилиндра из циркалой высотой 51 мм никак не может происходить в насыщенной воде при температуре поверхности 550°C .

Аналогичный анализ проведен для формулы (4) для недогретой жидкости. С подобранным множителем $C_9 = 0.085$ модель проверялась по 418 собственным экспериментам в широком диапазоне недогревов и при давлениях от 0.1 до 1.0 МПа. Многие показательные экспериментальные термограммы продемонстрированы в других публикациях авторов. Также проведена проверка по экспериментальным данным [29, 36, 40] по охлаждению цилиндров из инконеля-600, циркония, циркалой, нержавеющей стали с различной шероховатостью и шаров из меди, никеля и стали диаметром 12–35 мм [41, 42]. График, демонстрирующий сравнение расчетной оценки с экспериментом, приведен на рис. 5.

Большая часть экспериментальных точек на рис. 5 (около 75%) отклоняется от результатов расчета не более чем на 30% и попадает в полосу, ограниченную пунктирными линиями. Значительно отклоняются точки, соответствующие жидкому азоту при повышенных давлениях. Однако отличие абсолютных значений ΔT_{exp} и ΔT_{calc} примерно соответствует экспериментальной неопределенности: при давлении 0.5 МПа $\Delta T_{\text{exp}} = 5$ К, $\Delta T_{\text{calc}} = 33$ К, а при давлении 1.0 МПа – 13 и 29 К соответственно.

Завышенными оказались результаты, соответствующие охлаждению в этаноле никелевого образца, обработанного пескоструйкой. Этот результат вполне ожидаем в связи с неоднозначным влиянием шероховатости поверхности в разных жидкостях: модель не учитывает эффекта понижения температуры перехода при охлаждении шероховатых опытных образцов.

Отметим, что на рис. 4, 5 изображены опытные данные, полученные в результате осреднения экспериментов по охлаждению одних и тех же или аналогичных экспериментальных образцов при одинаковых режимных параметрах. Однако многие точки (для недогретой жидкости их абсолютное большинство) представляют собой единичные эксперименты. Согласно проведенным оценкам, неопределенность экспериментальной температуры перехода при охлаждении образцов без поверхностных модификаций в насыщенной жидкости обычно не превышает 12 К. С ростом недогрева, а также в результате изменения состояния поверхности при последовательном охлаждении неопределенность T_{tr} может достигать 50 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных и расчетных исследований обнаружено и подтверждено, что определяющую роль при дестабилизации паровой пленки, помимо недогрева жидкости, играет тепловая активность охлаждаемой поверхности, а также свойства охлаждающей жидкости, входящие в комплекс q_{ev} : теплота парообразования, кинематическая вязкость и поверхностное натяжение.

Предложены новые приближенные соотношения (3), (4) для оценки температурного напора в момент дестабилизации паровой пленки при пленочном кипении насыщенной и недогретой жидкости. Эмпирические множители данных моделей подобраны по массиву наиболее надежных авторских экспериментальных данных. Модели с подобранными эмпирическими множителями проверены на большом массиве экспериментальных данных по охлаждению шаров из различных металлов в воде и неводных жидкостях, значительно различающихся по теплофизическим свойствам в широком диапазоне недогревов (до 161 К) и при давлениях от атмосферного до 1.0 МПа.

В результате прямого сопоставления с экспериментальными данными установлено, что полученные соотношения учитывают основные факторы, влияющие на дестабилизацию паровой пленки при нестационарном пленочном кипении, и позволяют количественно оценить соответствующий температурный напор при охлаждении металлических тел без значительных модификаций рельефа поверхности с хорошей для кипения точностью около $\pm 30\%$. Важно, что оценки темпера-

турного напора, соответствующего моменту дестабилизации паровой пленки, полученные с помощью предложенных моделей, качественно и количественно согласуются не только с результатами экспериментов авторов, но и с данными других исследователей, включая эксперименты по охлаждению цилиндрических образцов из материалов, не рассмотренных авторами статьи: циркония, циркалоя-4 и инконеля-600.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-38-90142) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № FSWF-2023-0017 (соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелихов В.И., Мелихов О.И., Якуш С.Е. Термическое взаимодействие высокотемпературных расплавов с жидкостями // ТВТ. 2022. Т. 60. № 2. С. 280.
2. Зейгарник Ю.А., Ивочкин Ю.П., Кубриков К.Г., Тепляков И.О. Механизмы дробления перегретых жидкометаллических капель, погруженных в холодную воду // ВАНТ. Сер. Ядерно-реакторные конструкции. 2018. № 5. С. 63.
3. Zvirin Y., Hewitt G.R., Kenning D.B.R. Boiling on Free-Falling Spheres: Drag and Heat Transfer Coefficients // Exp. Heat Transfer. 1990. V. 3. № 3. P. 185.
4. Hsu S.-H., Ho Y.-H., Wang J.-C., Pan C. On the Formation of Vapor Film During Quenching in De-ionized Water and Elimination of Film Boiling During Quenching in Natural Sea Water // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 86. P. 65.
5. Specht E. Heat and Mass Transfer in Thermoprocessing: Fundamentals, Calculations, Processes. Essen: Vulkan, 2017. 487 p.
6. Kim A.K., Lee Y. A Correlation of Rewetting Temperature // Lett. Heat Mass Transfer. 1979. V. 6. № 2. P. 117.
7. Shigefumi N. Prediction Technique for Minimum-Heat-Flux (MHF)-point Condition of Saturated Pool Boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 1987. V. 30. № 10. P. 2045.
8. Berenson P.J. Film-boiling Heat Transfer from a Horizontal Surface // Int. J. Heat Mass Transfer. 1961. V. 83. № 3. P. 351.
9. Henry R.E. A Correlation for the Minimum Film Boiling Temperature // AIChE Sym. Series. 1974. V. 70. № 138. P. 81.
10. Segev A., Bankoff S.G. The Role of Adsorption in Determining the Minimum Film Boiling Temperature // Int. J. Heat Mass Transfer. 1980. V. 23. № 5. P. 637.
11. Olek S., Zvirin Y., Elias S. The Relation between the Rewetting Temperature and the Liquid–Solid Contact Angle // Int. J. Heat Mass Transfer. 1988. V. 31. № 4. P. 898.
12. Bernardin J.D., Mudawar I. The Leidenfrost Point: Experimental Study and Assessment of Existing Models // J. Heat Transfer. 1999. V. 121. № 4. P. 894.
13. Zaybirov A.R., Yagov V.V., Ryazantsev V.A., Molotova I.A., Vinogradov M.M. Decrease of Leidenfrost Temperature at Quenching in Subcooled Liquids // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2116. № 1. P. 012010.
14. Ягов В.В., Забилов А.Р., Канин П.К., Денисов М.А. Теплообмен при пленочном кипении недогретой жидкости: новые опытные результаты и расчетные уравнения // ИФЖ. 2017. Т. 90. № 2. С. 287.
15. Molotova I., Zabirow A., Yagov V., Vinogradov M., Kanin P., Molotov I., Antonov N. Influence of Coolant and Material Properties on Cooling High-Temperature Steel Spheres in Subcooled Ethanol–Water Mixtures // Int. J. Therm. Sci. 2022. V. 179. P. 107659.
16. Дедов А.В., Забилов А.Р., Слива А.П., Федорович С.Д., Ягов В.В. Влияние углеродистого покрытия поверхности на теплообмен при нестационарном пленочном кипении // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 72.
17. Kang J.-Y., Kim T.K., Lee G.C., Kim M.H., Park H.S. Quenching of Candidate Materials for Accident Tolerant Fuel-cladding in LWRs // Ann. Nucl. Energy. 2018. V. 112. P. 794.
18. Wang Z., Zhong M., Deng J., Liu Y., Huang H., Zhang Y., Xiong J. Experimental Investigation on the Transient Film Boiling Heat Transfer During Quenching of Fe-CrAl // Ann. Nucl. Energy. 2021. V. 150. P. 107842.
19. Terrani K.A. Accident Tolerant Fuel Cladding Development: Promise, Status, and Challenges // J. Nucl. Mater. 2018. V. 501. P. 13.
20. Yagov V.V., Zabirow A.R., Kanin P.K. Heat Transfer at Cooling High-Temperature Bodies in Subcooled Liquids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 126(A). P. 823.
21. Жилин В.Г., Зейгарник Ю.А., Ивочкин Ю.П., Оксман А.А., Белов К.И. Экспериментальное исследование характеристик взрывного вскипания недогретой воды на горячей поверхности при смене режимов кипения // ТВТ. 2009. Т. 47. № 6. С. 891.
22. Yagov V.V. Generic Features and Puzzles of Nucleate Boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 2009. V. 52. № 21–22. P. 5241.
23. Капица П.Л. Волновое течение тонких слоев вязкой жидкости // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. № 1. С. 3.
24. Синкевич О.А. Паровая пленка на плоской горячей вертикальной поверхности // ТВТ. 2021. Т. 59. № 1. С. 86.
25. Yagov V.V., Leksin M.A., Zabirow A.R., Denisov M.A. Film Boiling of Subcooled Liquids. Part II: Steady Regimes of Subcooled Liquids Film Boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 100. P. 918.
26. Witte L.C., Lienhard J.H. On the Existence of Two “Transition” Boiling Curves // Int. J. Heat Mass Transfer. 1982. V. 25. № 6. P. 771.
27. Takeuchi H., Ohtake H., Ueno M., Washida H., Hasegawa K. Boiling Heat Transfer Characteristics and Film Boiling Collapse Temperature Through the Two-dimensional Temperature Field Measurement: Examination of Condition in High Liquid Subcooling Condition // 24th Int. Conf. on Nuclear Engineering. Conf. Proc. 2016. V. 5. P. V005T15A046.
28. Kikuchi Y., Takeshi E., Itaru M. Measurement of Liquid–Solid Contact in Film Boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 1992. V. 35. № 6. P. 1589.
29. Yeom H., Jo H., Johnson G., Sridharan K., Corradini M. Transient Pool Boiling Heat Transfer of Oxidized and Roughened Zircaloy-4 Surfaces During Water Quenching // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 120. P. 435.
30. Jo H.J., Yeom H., Yoon D.S., Duarte J.P., Corradini M.L. Minimum Heat Flux (MHF) Behavior with Different Surface Characteristics Including Structured Surfaces

- and Different Surface Energies // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2018. V. 127(A). P. 414.
31. *Bradfield W.S.* Solid–Liquid Contact in Stable Film Boiling // *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1966. V. 5. № 2. P. 200.
 32. *Baumeister K.J., Henry R.E., Simon F.F.* Role of the Surface in the Measurement of the Leidenfrost Temperature // *Spec. Session on Augmentation of Convective Heat and Mass Transfer of the Am. Soc. of Mech. Engr. Winter Ann. Meeting*, 1970.
 33. *Hurley P., Duarte J.P.* Implementation of Fiber Optic Temperature Sensors in Quenching Heat Transfer Analysis // *Appl. Therm. Eng.* 2021. V. 195. P. 117257.
 34. *Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B.* Wettability at High Temperatures. Series / Ed. Cahn R.W. Kidlington: Elsevier Sci. Ltd., 1999. 439 p.
 35. *Fan L.W., Li J.Q., Su Y.Y., Wang H.L., Ji T., Yu Z.T.* Subcooled Pool Film Boiling Heat Transfer from Spheres with Superhydrophobic Surfaces: An Experimental Study // *J. Heat Transfer*. 2016. V. 138. № 2. P. 021503.
 36. *Kang J.-Y., Lee G.C., Kim M.H., Moriyama K., Park H.S.* Subcooled Water Quenching on a Super-Hydrophilic Surface under Atmospheric Pressure // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2018. V. 117. P. 538.
 37. *Павленко А.Н., Цой А.Н., Суртаев А.С., Кузнецов Д.В., Сердюков В.С.* Влияние низкотеплопроводного покрытия на динамику повторного смачивания перегретой пластины стекающей пленкой жидкости // *ТВТ*. 2016. Т. 54. № 3. С. 393.
 38. *Molotova I.A., Zabiroy A.R., Yagov V.V., Terentyev E.V., Antonov N.N., Molotov I.M., Tumarkin A.V., Kharkov M.M.* Effect of High-Temperature Oxidation on the Surface Properties as Applied to Quenching of High-Temperature Bodies // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 2039. № 1. P. 012024.
 39. *Yagov V.V., Minko K.B., Zabiroy A.R.* Two Distinctly Different Modes of Cooling High-Temperature Bodies in Subcooled Liquids // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2021. V. 167. P. 120838.
 40. *Ebrahim S.A., Chang S., Cheung F.B., Bajorek S.M.* Parametric Investigation of Film Boiling Heat Transfer on the Quenching of Vertical Rods in Water Pool // *Appl. Therm. Eng.* 2018. V. 140. P. 139.
 41. *Freud R., Harari R., Sher E.* Collapsing Criteria for Vapor Film Around Solid Spheres as a Fundamental Stage Leading to Vapor Explosion // *Nucl. Eng. Des.* 2009. V. 239. № 4. P. 722.
 42. *Jouhara H., Axcell B.P.* Film Boiling Heat Transfer and Vapour Film Collapse on Spheres, Cylinders and Plane Surfaces // *Nucl. Eng. Des.* 2009. V. 239. № 10. P. 1885.

УДК 544.452.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ГИДРАТА МЕТАНА С УЧЕТОМ НЕПОЛНОГО ИСПАРЕНИЯ ВЫДЕЛИВШЕЙСЯ ВОДЫ ПРИ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ

© 2023 г. И. М. Баянов¹, И. К. Гималтдинов², *, М. В. Столповский²¹Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева—КАИ, г. Казань, Россия²Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия

*E-mail: iljas_g@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Представлена математическая модель процесса горения гидрата метана в замкнутом объеме с учетом кинетики его разложения (неравновесного), а также поглощения энергии теплового излучения. На основе численного решения методом крупных частиц построены распределения основных параметров системы. Проведено сравнение особенностей горения гидрата для случаев, соответствующих разным значениям доли испарившейся воды, выделяющейся при диссоциации гидрата. Показано, что частичное испарение воды, образующейся при разложении гидрата, приводит к увеличению температуры сгорания газовой смеси и к более интенсивному разложению гидрата по сравнению со случаем полного испарения всей выделившейся воды. Построены и проанализированы зависимости температуры пламени, максимального давления газовой смеси и закона движения фронта фазового перехода от степени испарения выделившейся воды.

DOI: 10.31857/S0040364423020011

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты (ГГ) представляют собой твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термодинамических условиях из воды и газа (в основном метана). Интерес к изучению ГГ связан с тем, что огромные запасы природного газа сосредоточены в составе ГГ [1]. В настоящее время газовые гидраты также рассматриваются как надежный природный резервуар для безопасного хранения парниковых и промышленных газов [2, 3].

Интерес к изучению процесса горения газовых гидратов обусловлен возможностью сжигания на месте разработки и использования выделившегося тепла для разработки гидратных месторождений. Горение газового гидрата — горение метана в результате его разложения — сопровождается несколькими процессами, такими как диссоциация гидрата на метан и воду, смешение образовавшегося метана с окружающим воздухом, горение образовавшейся смеси, дренаж воды и т.д. Как известно, при неизотермическом распаде газогидрата имеет место эффект самоконсервации, что препятствует разложению гидрата [4]. При горении метана на поверхности газового гидрата эффект самоконсервации быстро исчезает и скорость диссоциации повышается [5, 6]. Горение гидрата нестабильно, потому что испарение воды, образо-

вавшейся при диссоциации гидрата, приводит к затратам тепла и к уменьшению температуры пламени; диссоциация гидрата происходит неравномерно, что приводит к неравномерности поступления метана в область горения газа [7, 8]. Эксперименты по горению метана над слоем диссоциирующего газового гидрата, а также математическая модель для оценки устойчивости диффузионного горения представлены в [9]. Результаты численного моделирования горения сферической частицы гидрата метана приведены в [10]. Расчеты выполняются с учетом образования водяной пленки и водяного пара и диссоциации газогидрата. В модели учитываются две подвижные границы: первая — граница между твердым гидратом и пенной зоной, состоящей из воды и метана; вторая — между пенной зоной и газом. Экспериментальному изучению влияния пленки воды на горение гидрата сферической формы в атмосфере посвящена работа [11]. В ней показано, что накопление водной пленки способствует образованию пузырьков метана и ускоряет испарение воды во время нестабильной фазы горения, что приводит к нестабильности пламени во время сжигания газогидрата. Ламинарное горение трехфазных частиц газогидрата теоретически изучено в [12], где показано, что трехфазные частицы плавятся и испаряются в соответствии со сферически симметричной моделью, которая описывает уникальную природу этого про-

цесса. Характеристики ламинарного горения распыленного гидрата метана исследованы при различных значениях массового отношения метана и воды внутри частиц. Диссоциация гидрата метана при его горении и различных способах подачи окислителя рассмотрена в [13]. Значения критической энергии инициирования детонации применительно к гидратам метана и ацетилена оценены в [14] и свидетельствуют о возможности горения углеводородных гидратов в среде кислорода и воздуха. Также в [14] отмечено, что инициирование взрыва гидрата ацетилена более вероятно, чем метаногидрата.

В данной работе исследуется влияние частично-превращения в пар воды, выделившейся при диссоциации гидрата, на процесс горения гидрата.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Пусть слой гидрата ($0 < x < a_0$) толщиной a_0 находится в замкнутом цилиндрическом объеме длиной H (рис. 1). При этом остальной участок цилиндрического объема ($a_0 < x < H$) заполнен газовой смесью, включающей в себя кислород. В области толщиной h ($a_0 < x < a_0 + h$), непосредственно граничащей с газогидратом, находится смесь воздуха и метана, содержание которого достаточно для воспламенения горючей газовой смеси. В представленной работе полагается, что размер области h составляет 10% от толщины a_0 газогидратного слоя. Участок $a_0 + h < x < H$ содержит воздух.

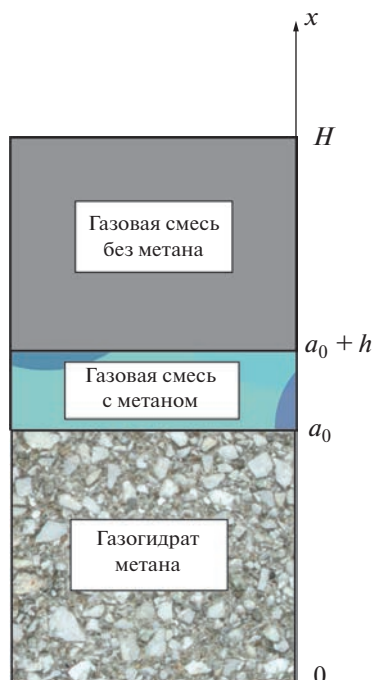


Рис. 1. Схема задачи.

Вся газовая смесь в исходном состоянии находится при температуре T_0 и давлении p_0 . Начальное состояние газогидрата соответствует условию его стабильного существования, т.е. $T_{h0} \leq T_S(p_0)$, где $T_S(p_0)$ — равновесная температура фазовых переходов, соответствующая давлению p_0 .

Пусть в момент времени $t = 0$ происходит зажигание и мгновенное сгорание метановоздушной смеси в области ($a_0 < x < a_0 + h$) с образованием диоксида углерода и воды согласно следующей схеме химической реакции:



где Q — теплота реакции. Далее начинается тепловое взаимодействие горячей газовой смеси, температурой порядка 2000 К с газогидратным слоем. За счет этого происходит разложение гидрата на метан и воду. Полагается, что только некоторая часть воды превращается в пар. При этом происходит диффузионное перемешивание газовой смеси, состоящей из метана, выделившегося при разложении газогидрата, кислорода, диоксида углерода, азота и паров воды. Причем этот процесс сопровождается горением гидрата метана.

Система основных уравнений, описывающих динамику горения газовой смеси, состоит из уравнений сохранения масс (для смеси и компонентов), импульса и энергии [15]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) &= 0, \\ \frac{\partial(\rho C_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho C_i u) &= D \frac{\partial^2(\rho C_i)}{\partial x^2} + n_i \left(\frac{\mu_i}{\mu_1} \right) J, \\ &\quad (i = 1, 2, \dots, 5), \\ \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2)}{\partial x} &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho c_p T u)}{\partial x} &= \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + L J. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь t — время, x — пространственная координата; $\rho = \sum_i \rho_i$ и ρ_i — плотность газовой смеси и парциальная плотность i -го ее компонента соответственно; $C_i = \rho_i / \rho$ — массовая концентрация i -го компонента газовой смеси; u — скорость движения смеси; μ , D и λ — коэффициенты динамической вязкости, диффузии и теплопроводности; T — температура; J — скорость горения, L — удельная теплота сгорания метана, n_i — стехиометрические коэффициенты $n_1 = -1$, $n_2 = -2$, $n_3 = 1$, $n_4 = 2$, $n_5 = 0$. Удельная теплоемкость c_p газовой смеси представляется в виде $c_p = \sum_i c_{pi} C_i$, где c_{pi} — удельная теплоемкость при постоянном давлении i -го компонента. Здесь и далее нижние индексы $i = 1, 2, 3, 4, 5$ соответствуют метану, кислороду, углекислому газу, водяному пару, азоту.

Давление смеси в соответствии с уравнением Менделеева–Клапейрона и законом Дальтона определяется выражением

$$p = \sum_i \frac{\rho_i}{\mu_i} RT, \quad (2)$$

где p – давление газовой смеси, R – универсальная газовая постоянная, μ_i – молярные массы компонентов смеси.

Тепломассообмен в газовой смеси при горении осуществляется за счет турбулентного перемешивания компонентов. Следовательно, эти процессы должны описываться некоторыми моделями турбулентного переноса, такими как k – ε или k – ω [16]. В данной работе в рамках одномерной постановки задачи для упрощенного анализа теплопередачи в установившемся процессе горения коэффициенты ν и D принимаются постоянными. При этом значение коэффициента теплопроводности λ газовой смеси в каждой ее точке рассчитывается по коэффициенту температуропроводности κ , значение которого, как и значения ν и D , принимается постоянным:

$$\lambda = \kappa c_p.$$

Скорость горения в диффузионном режиме определяется уравнением Аррениуса [17]

$$J = \frac{\rho \mu_{\text{mix}} C_1}{\mu_1} \frac{\rho \mu_{\text{mix}} C_2}{\mu_2} k_r \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3)$$

Здесь μ_1 и μ_2 – молярные массы горючего (метана) и окислителя (кислорода); $\mu_{\text{mix}} = \left(\sum_{i=1}^5 \frac{C_i}{\mu_i}\right)^{-1}$ – молярная масса смеси; k_r – константа реакции; E_a – энергия активации.

Уравнение теплопроводности в области газогидратного слоя имеет вид

$$\rho_h c_h \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_h \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где ρ_h , c_h , λ_h – плотность, теплоемкость и теплопроводность газового гидрата соответственно.

Представленную систему уравнений (1)–(4) необходимо дополнить условиями, следующими из условий баланса масс на подвижной границе фазового перехода $x = x_{(s)}$, разделяющей области, содержащие газогидрат и газовую смесь, и на которой происходит процесс разложения газогидрата. Условие баланса массы газа принимает вид

$$\rho_{(s)} (u_{(s)} - \dot{x}_{(s)}) = -\rho_h \dot{x}_{(s)}, \quad (5)$$

где $\dot{x}_{(s)} = dx/dt$ – скорость движения границы фазового перехода $x = x_{(s)}$. Здесь и далее нижний индекс (s) соответствует значениям параметров на фронте фазового перехода. С учетом (5) условия

баланса массы для каждого компонента газовой смеси можно представить в виде

$$\begin{aligned} \rho_{(s)} D \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=x_{(s)}} &= \rho_h (G - C_{1(s)}) \dot{x}_{(s)}, \\ \rho_{(s)} D \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=x_{(s)}} &= -\rho_h C_{2(s)} \dot{x}_{(s)}, \\ \rho_{(s)} D \frac{\partial C_3}{\partial x} \Big|_{x=x_{(s)}} &= -\rho_h C_{3(s)} \dot{x}_{(s)}, \\ \rho_{(s)} D \frac{\partial C_4}{\partial x} \Big|_{x=x_{(s)}} &= \rho_h ((1 - G) - C_{4(s)}) \dot{x}_{(s)}, \\ \rho_{(s)} D \frac{\partial C_5}{\partial x} \Big|_{x=x_{(s)}} &= -\rho_h C_{5(s)} \dot{x}_{(s)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь G – массовая доля метана в гидрате.

Уравнение баланса тепла на границе $x = x_{(s)}$ с учетом излучения записывается в виде

$$\begin{aligned} -\lambda_h \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=x_{(s)}}^- + \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=x_{(s)}}^+ &= \\ = (\rho_h L_h + (1 - G) \rho_w L_w) \dot{x}_{(s)} + \sigma \varepsilon_{ef} (T_{g(m)}^4 - T_{(s)}^4), \end{aligned} \quad (7)$$

где ρ_w – плотность воды, L_h – теплота разложения газового гидрата, L_w – удельная теплота испарения, $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$ Вт/(м² К⁴) – постоянная Стефана–Больцмана, $\varepsilon_{ef} = 0.4$ [18] – коэффициент излучения, $T_{g(m)}$ – максимальная температура газа, $T_{(s)}$ – температура поверхности гидрата. Знак “–” соответствует границе $x_{(s)}$ со стороны гидрата, знак “+” – со стороны газа.

В отличие от традиционных задач Стефана, будем полагать, что температура $T_{(s)}$ на фронтальной границе фазовых переходов является неизвестным переменным параметром. По аналогии с известной теорией Герца–Кнудсена при неравновесном испарении жидкостей [19] для интенсивности разложения, отнесенной на единицу площади фронта фазовых переходов, можно записать

$$j = -\rho_h \dot{x}_{(s)} = -k_h (T_{(s)} - T_e(p)). \quad (8)$$

Здесь $T_e(p)$ – равновесная температура фазовых переходов, соответствующая давлению p и определяемая по выражению

$$T_e(p) = T_{e0} + T_h^* \ln\left(\frac{p}{p_{e0}}\right),$$

где T_{e0} – равновесная температура гидрата, соответствующая давлению p_{e0} ; T_h^* – эмпирический параметр. Зависимость коэффициента пропорциональности k_h от температуры подчиняется закону Аррениуса:

$$k_h = k_{h0} \exp\left(-\frac{E_h}{RT_e}\right). \quad (9)$$

Взятое для описания интенсивности процесса разложения выражение (8) с учетом (9) является некоторым обобщением кинетики топочимических реакций [19]. Приведенная теплота разложения L_h принята с учетом перегрева гидрата на фронте разложения по отношению к равновесной температуре фазовых переходов для значения давления p :

$$\tilde{L}_h = L_h - c_h(T_{(s)} - T_e(p)), \quad (10)$$

где L_h — удельная теплота разложения, соответствующая равновесному режиму при давлении p .

Полагается также, что парциальное давление водяного пара $p_{4(s)}$ на границе $x = x_{(s)}$ определяется уравнением Клапейрона—Клаузиуса [20]

$$p_{4(s)} = p_* \exp\left(-\frac{T_*}{T_{(s)}}\right), \quad (11)$$

где p_* , T_* — эмпирические параметры.

Условия на внешних границах цилиндрического объема ($x = 0$ и $x = H$) при $t > 0$ представляются в виде

$$\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x=H} = 0, \quad \left.\frac{\partial p}{\partial x}\right|_{x=H} = 0, \quad \left.\frac{\partial C_i}{\partial x}\right|_{x=H} = 0 \quad (i = 1, \dots, 5). \quad (12)$$

Начальные условия имеют вид

$$\begin{aligned} T &= T_{h0} \quad (0 \leq x \leq a_0); \\ p &= p_0, \quad T = T_0, \\ C_i &= C_{i0} \quad (a_0 < x \leq H) \quad (i = 1, \dots, 5). \end{aligned} \quad (13)$$

Система уравнений (1)–(11) с начальными и граничными условиями (12), (13) является замкнутой. При этом на начальном этапе методом крупных частиц [21] осуществляется решение системы уравнений (1)–(3) с соответствующими начальными (13) и граничными условиями (5), (6) и (8)–(12). На втором этапе из условия (7) определяется скорость движения фронта фазового перехода $\dot{x}_{(s)}$, а также по заданному временному шагу — “новые” значения размера области, занятой газогидратом. На третьем этапе конечно-разностным методом решается уравнение (4) для определения поля температуры в области гидрата. Следует отметить, что на каждом временном шаге выделенные этапы выполняются до достижения заданной точности, после чего происходит переход к следующему временному слою.

Для воспламенения гидрата в качестве источника тепла используется слой газовой смеси сравнительно небольшой толщины h ($a_0 < x < a_0 + h$), содержащий газообразный метан. Начальная массовая концентрация метана в этой области выбрана в интервале горения воздушной смеси. Толщина слоя h определяет начальную массу метана и, сле-

довательно, энергию воспламенения гидрата. Во время горения активируется конвективный поток газа, вызванный разницей температуры и давления между областью пламени и областью окружающего газа. За этим следует образование турбулентных вихрей. Подтверждением развитого турбулентного течения являются значения числа Рейнольдса $\sim 10^4$ – 10^5 , полученные исходя из значений скорости потока ~ 10 м/с, характерного размера области горения ~ 0.1 м при кинематической вязкости горячего газа $\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} м²/с.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модели турбулентного переноса предполагают, что значения переменных коэффициентов переноса массы, количества движения и тепла равны $D = \nu = \lambda/(\rho c)$. Это обусловлено тем, что диффузионный перенос массы, импульса и тепла совершается в основном за счет одного и того же механизма — турбулентного перемешивания. Это позволяет использовать тройную аналогию в описании коэффициентов переноса. Такой подход соответствует числу Льюиса и числу Прандтля $Le = Pr = 1$. Более точное приближение может быть рассмотрено в рамках двумерных и трехмерных моделей турбулентности для расчета переменных значений коэффициентов переноса.

В данной работе для коэффициентов переноса принято значение $\kappa = \nu = D = 0.1$ м²/с.

Параметры, характеризующие систему, имеют следующие значения: $\mu_1 = 0.016$ кг/моль, $\mu_2 = 0.032$, $\mu_3 = 0.044$, $\mu_4 = 0.018$, $\mu_5 = 0.028$; $c_{p1} = 2483$ Дж/(кг К), $c_{p2} = 913$, $c_{p3} = 837$, $c_{p4} = 2020$, $c_{p5} = 1051$; $\lambda_h = 0.45$ Вт/(м К), $\lambda = 1.0$; $L = 5 \times 10^7$ Дж/кг, $L_h = 5 \times 10^5$, $L_w = 2.38 \times 10^6$; $E_a = 1.7 \times 10^4$ Дж/моль; $k_r = 2 \times 10^5$ м³/(кг с); $E_h = 3 \times 10^4$ Дж/моль; $k_h = 1.2 \times 10^4$ кг/(м² с К); $R = 8.31$ Дж/(моль К); $G = 0.12$; $T_{h0} = 300$ К, $T_{h*} = 10$, $T_0 = 300$; $p_{s0} = 5.5$ МПа, $p_0 = 5$; $h = 0.02$ м, $a_0 = 0.2$ м, $H = 1.2$ м. Вместо массовых концентраций C_i используются объемные концентрации α_i согласно соотношению $C_i = \mu_i \alpha_i / \mu$. При этом во всех расчетах объемное содержание метана в слое $a_0 \leq x \leq a_0 + h$ составляет $\alpha_1 = 5\%$, что соответствует интервалу горения для воздушной смеси ($4\% < \alpha_1 < 15\%$). В другой части расчетной области газом является воздух. Таким образом, для начальных объемных концентраций компонентов газовой смеси имеем следующие значения: $\alpha_1 = 0.05$, $\alpha_2 = 0.19$, $\alpha_3 = 0.0095$, $\alpha_4 = 0.0095$, $\alpha_5 = 0.0741$ для области $a_0 \leq x \leq a_0 + h$ и $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 0.2$, $\alpha_3 = 0.01$, $\alpha_4 = 0.01$, $\alpha_5 = 0.78$ для области $a + h \leq x \leq L$.

На рис. 2 для момента времени $t = 5$ с представлена зависимость температуры газа от координаты. Максимальное значение температуры соответ-

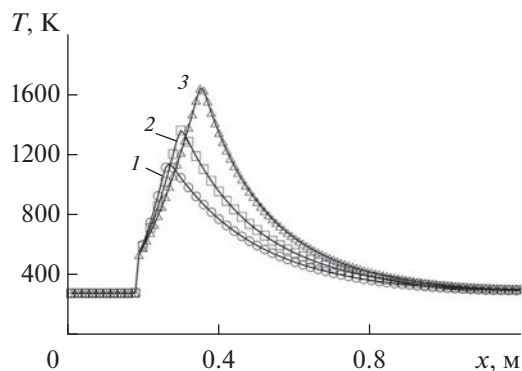


Рис. 2. Распределения температуры газа по координате x : 1 — испарение выделившейся при диссоциации гидрата воды 100%, 2 — 75%, 3 — 50%.

ствует фронту горения. Движение фронта горения происходит по закону, определяемому параболической кривой (рис. 3), что свидетельствует об ускоренном движении. С уменьшением доли воды, превращающейся в пар, происходит увеличение температуры на фронте горения (рис. 2). Так, для случаев превращения в пар 100, 75, 50% диссоциированной воды температура газа на фронте имеет следующие значения: ~1100, ~1400, ~1600 К соответственно. Кроме этого, с уменьшением доли воды, превращенной в пар, происходит увеличение скорости движения фронта горения. Так, при 100%-ном переходе воды в пар координата фронта пламени составляет 0.3 м, а при 50%-ном — 0.4 м.

На рис. 3 представлены концентрации компонентов газа при горении гидрата в момент времени 5 с для случая полного (100%) перехода всей воды, выделившейся при диссоциации, в пар. Фронт горения в этот момент находится в точке с координатой $x \approx 0.27$ м. Основную долю смеси составляет азот (кривая 5). Следующими по порядку убывания концентрации идут продукты горения: водяной пар (кривая 4) и углекислый газ (кривая 3). Максимум концентрации водяного пара соответствует границе ГГ, так как основной причиной появления пара является испарение воды, выделившейся при разложении газогидрата. Максимум концентрации углекислого газа соответствует фронту горения. На фронте горения концентрации метана (кривая 1) и кислорода (кривая 2) принимают нулевое значение. Максимум концентрации метана находится на границе ГГ, где происходит его выделение. Таким образом, наблюдается диффузионный режим горения, в котором доставка горючего и окислителя в зону реакции реализуется в результате диффузии газов с противоположных сторон.

По мере удаления фронта горения от границы ГГ уменьшается градиент температуры, что сопровождается уменьшением потока тепла к границе со стороны газа согласно закону теплопро-

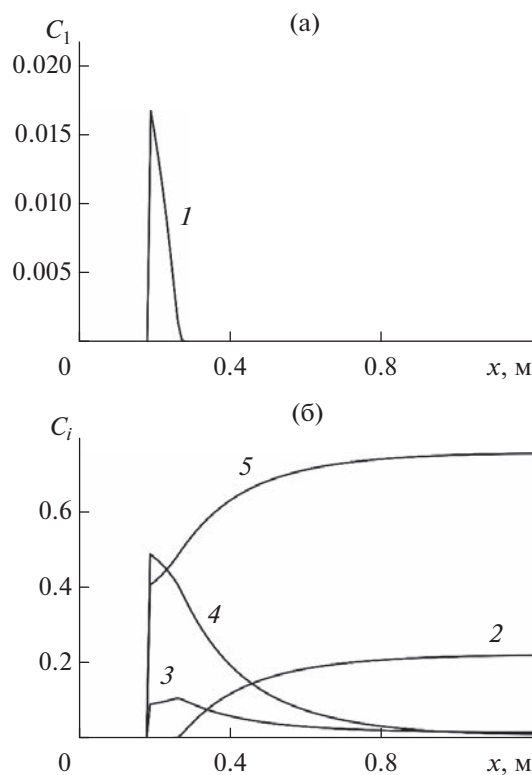


Рис. 3. Распределения по координате x концентраций метана — 1 (а) и компонентов (б): 2 — кислорода, 3 — углекислого газа, 4 — водяного пара, 5 — азота.

водности Фурье. Это в свою очередь вызывает падение интенсивности разложения ГГ и уменьшение концентрации метана на границе ГГ (рис. 4). Кроме того, с уменьшением доли испарившейся воды концентрация метана на границе гидрата увеличивается.

На рис. 5 представлена зависимость движения границы газогидрата от времени. При этом $\Delta x_{(s)} = x_{(s)} - a_0$, где a_0 — начальная координата, соответствующая границе газогидрата. Ход кривых на этом графике свидетельствует о замедлении интенсивности разложения ГГ — с течением времени скорость продвижения (наклон кривой) этой границы вглубь ГГ становится меньше. С уменьшением доли испарившейся воды происходит более быстрое движение границы $x_{(s)}$.

Зависимость температуры газогидрата на границе с газом от времени представлена на рис. 6. Так как процесс горения газовой смеси сначала локализован вблизи поверхности гидрата, происходит интенсивное повышение температуры границы до 15 с. Для 50% испарения температура границы достигает 288 К. С уменьшением доли испарившейся воды происходит увеличение температуры границы гидрата. Но этот рост не обеспечивает интенсивного разложения газогидрата, достаточного для поддержания высокой концен-

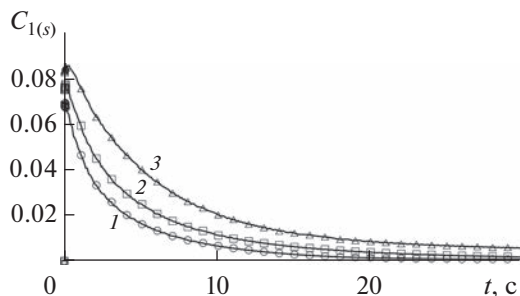


Рис. 4. Зависимости концентрации метана на границе фазового перехода от времени: 1 – испарение выделившейся при диссоциации гидрата воды 100%, 2 – 75%, 3 – 50%.

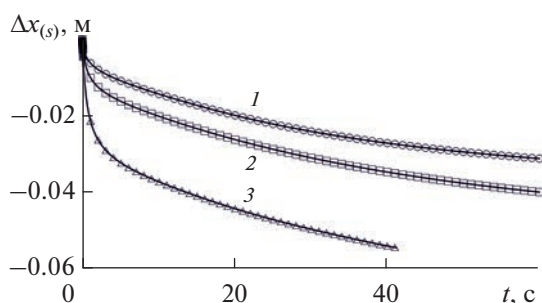


Рис. 5. Зависимости движения границы газогидрата от времени: 1–3 – то же, что на рис. 4.

трации метана на границе. Диффузионный перенос метана от границы ГГ к зоне реакции оказывается более интенсивным, чем выделение метана из ГГ.

Поведение максимального давления газовой смеси представлено на рис. 7. Со временем максимальная амплитуда давления в газовой смеси для случаев испарения 100 и 75% повышается в два раза по сравнению с первоначальной, а при ис-

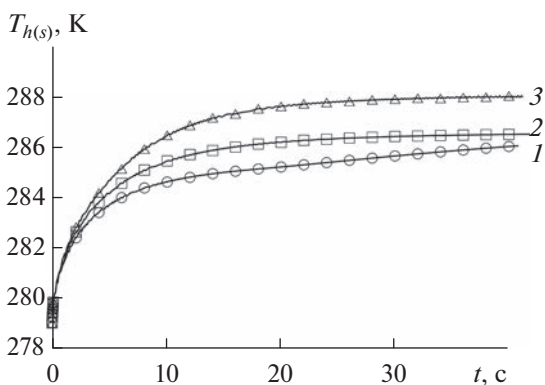


Рис. 6. Зависимости температуры поверхности гидрата от времени: 1–3 – то же, что на рис. 4.

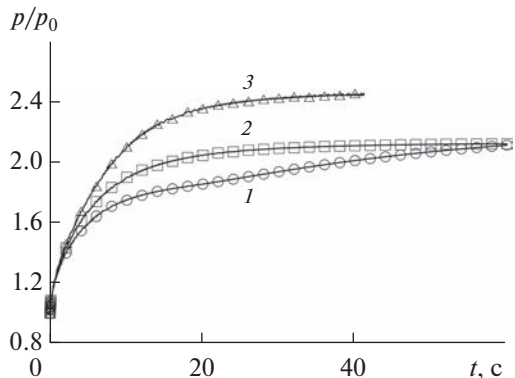


Рис. 7. Зависимости приведенного максимального давления в области от времени: 1–3 – то же, что на рис. 4.

парении 50% влаги давление газовой смеси увеличивается в 2.4 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена математическая модель горения гидрата метана в замкнутом объеме с учетом того, что только часть воды, выделившейся при разложении газогидрата, превращается в пар. На основе численного моделирования установлены следующие особенности горения гидрата с учетом неполного испарения образовавшейся воды при диссоциации гидрата.

- Уменьшение доли воды, превратившейся в пар, приводит к увеличению температуры фронта горения и скорости разложения гидрата.
- Давление газовой смеси, а также интенсивность разложения ГГ возрастают с уменьшением доли воды, превращающейся в пар.
- С течением времени скорость разложения ГГ уменьшается при любой доле испарившейся воды. Это обусловлено, во-первых, тем, что часть тепла, выделяющегося при горении метана, идет лишь на прогрев прифронтной области газогидрата и не приводит к его разложению. Во-вторых, скорость разложения газогидрата уменьшается из-за роста температуры его поверхности (высокие тепловые потери на испарение), а также из-за снижения тепловыделения при горении метана вследствие уменьшения его концентрации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-01-00526.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г. Динамика образования и разложения гидратов в системах добычи, транспортировки и хранения газа. М.: Наука, 2016. 237 с.

2. *Anshits A., Kirik N., Shibistov B.* Possibilities of SO₂ Storage in Geological Strata of Permafrost Terrain // *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*. 2006. V. 65. P. 93.
3. *Khasanov M.K., Stolpovsky M.V., Gimaltdinov I.K.* Mathematical Model of Injection of Liquid Carbon Dioxide in a Reservoir Saturated with Methane and Its Hydrate // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2019. V. 132. P. 529.
4. *Donskoy I.G., Misyura S.Ya.* Non-isothermal Kinetic Model of the Methane Hydrate Dissociation Process at Temperatures Below Ice Melting Point // *Energy Systems Res.* 2020. V. 3(1). P. 27.
5. *Gaydukova O.S., Misyura S.Ya., Strizhak P.A.* Investigating Regularities of Gas Hydrate Ignition on a Heated Surface: Experiments and Modelling // *Combust. Flame*. 2021. V. 228. P. 78.
6. *Misyura S.Y., Donskoy I.G.* Dissociation and Combustion of a Layer of Methane Hydrate Powder: Ways to Increase the Efficiency of Combustion and Degassing // *Energies*. 2021. V. 14(16). P. 4855.
7. *Misyura S.Y.* Non-stationary Combustion of Natural and Artificial Methane Hydrate at Heterogeneous Dissociation // *Energy*. 2019. V. 181. P. 589.
8. *Misyura S.Y., Manakov A.Y., Morozov V.S., Nyashina G.S., Gaidukova O.S., Skiba S.S., Volkov R.S., Voytkov I.S.* The Influence of Key Parameters on Combustion of Double Gas Hydrate // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2020. V. 80. P. 103396.
9. *Донской И.Г., Мисюра С.Я.* Экспериментальное и теоретическое исследование диффузионного горения метана над слоем газового гидрата при ламинарном течении воздуха // *ФГВ*. 2022. № 4. С. 52.
10. *Bar-Kohany T., Sirignano W.A.* Transient Combustion of a Methane-hydrate Sphere // *Combust. Flame*. 2016. V. 163. P. 284.
11. *Cui G., Dong Z., Wang S., Xing X., Shan T., Li Z.* Effect of the Water on the Flame Characteristics of Methane Hydrate Combustion // *Appl. Energy*. 2020. V. 259. P. 114205.
12. *Dagan Y., Bar-Kohany T.* Flame Propagation Through Three-phase Methane-hydrate Particles // *Combust. Flame*. 2018. V. 193. P. 25.
13. *Misyura S.Y.* Efficiency of Methane Hydrate Combustion for Different Types of Oxidizer Flow // *Energy*. 2016. V. 103. P. 430.
14. *Васильев А.А., Валишев А.И., Васильев В.А.* Оценка параметров горения и детонации углеводородных газогидратов // *ФГВ*. 2000. Т. 36. № 6. С. 119.
15. *Гималтдинов И.К., Баянов И.М., Столповский М.В., Чиглинцева А.С.* О горении гидрата в замкнутом объеме // *ИФЖ*. 2022. Т. 95. № 3. С. 605.
16. *Wilcox D.C.* Turbulence Modeling for CFD. California: DCW Industries, Inc., 1998.
17. *Smirnov N.N., Nikitin V.F., Legros J.C.* Ignition and Combustion of Turbulized Dust–Air Mixtures // *Combust. Flame*. 2000. V. 123(1–2). P. 46.
18. *Красс М.С., Мерзликин В.Г.* Радиационная теплофизика снега и льда. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 262 с.
19. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999. 527 с.
20. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 464 с.
21. *Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М.* Метод крупных частиц в газовой динамике. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. 392 с.

УДК 536.4

ИНТЕНСИВНАЯ ЭМИССИЯ КАПЕЛЬ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ИНДУКТОРЕ¹

© 2023 г. Т. И. Бородина¹, В. В. Глазков², Ю. П. Ивочкин¹*, К. Г. Кубриков¹,
О. А. Синкевич^{1, 2}, И. О. Тепляков¹, С. М. Юдин^{1, 2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский энергетический институт, Москва, Россия

*E-mail: vortex@iht.mpei.ac.ru

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

Представлены результаты экспериментальных и расчетных исследований процессов, сопутствующих плавке металлических образцов, нагреваемых на воздухе с помощью индуцируемых токов. В качестве материала экспериментальных моделей — шаров и цилиндров с характерным размером 10 мм — использовались чистое железо, цветные металлы, а также стали различных марок. Изучен необычный физический эффект, наблюдаемый в экспериментах с железом и сталями и связанный с интенсивным выбросом из образцов искр — мелких ярко светящихся металлических капель. Предложен возможный термомеханический механизм эмиссии капель, основанный на возникновении при плавлении металла избыточного давления расплава внутри объема образца, ограниченного образовавшейся твердой оболочкой, состоящей из окислов железа. Проведены численные расчеты, результаты которых в целом подтверждают выдвинутую гипотезу.

DOI: 10.31857/S0040364423020047

ВВЕДЕНИЕ

В атомной энергетике потребность в изучении процессов плавления и горения различных металлов связана, в частности, с необходимостью создания более достоверных моделей протекания аварийных процессов при разрушении твэлов [1] и при паровых взрывах [2–4]. Для экспериментального изучения данных явлений удобно использовать индукционные нагреватели. Их применение позволяет упростить конструкции установок и методику проведения экспериментов [5–7]. Кроме того, индукционный способ нагрева позволяет осуществлять чистую левитационную [8] и бестигельную плавку металлов [9], а также относительно просто заменить небезопасные эксперименты с ядерным топливом в конструкционно сложных устройствах физическим моделированием теплообменных процессов с внутренними источниками тепловыделения посредством использования наведенных вихревых токов.

При экспериментальном изучении вышеупомянутых явлений, связанных, в частности, с анализом возможных механизмов фрагментации жидкометаллических капель при паровых взрывах, наблюдался любопытный физический эффект.

Он заключался в интенсивной эмиссии мелких ярко светящихся капель из расплавленного образца в окружающее воздушное пространство [10]. Проведенный анализ литературы не выявил публикаций, посвященных описанию механизмов подобного явления. Ниже представлены результаты дополнительных экспериментальных исследований по данной проблеме и их возможное теоретическое истолкование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Эксперименты были выполнены на установке (рис. 1), содержащей индуктор мощностью 4.5 кВт. Исследуемые образцы, которые представляли собой металлические шары или цилиндры с характерным размером 10 мм, размещались на керамической подставке в центре кольцевого одновиткового индуктора. Характерная частота тока индуктора составляла 60 кГц. Температура поверхности образца измерялась методом спектральной пирометрии с помощью спектрометра типа AvaSpec-3648, максимальное значение температуры достигало 2500 К. Видеозаписи процессов плавления и горения осуществлялись посредством трех видеокамер со скоростью съемки 50, 250 и 960 кадр/с. При видеосъемке использовались светофильтры и отражающие стекла. Это позволило наблюдать интен-

¹ По материалам Восьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-8). Москва. 17–22 октября 2022 г.

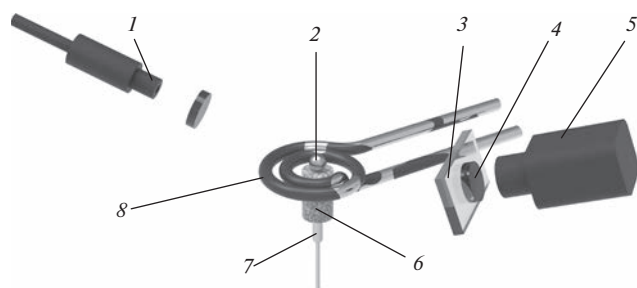


Рис. 1. Упрощенная схема экспериментальной установки: 1 – спектрометр, 2 – металлический образец в виде шара, 3 – отражающее стекло, 4 – светофильтр, 5 – видеокамера, 6 – керамическая подставка, 7 – термопара, 8 – кольцевой индуктор.

сивное вихревое движение на боковой поверхности расплавленной капли. В качестве материалов образцов использовались стали различных марок, включая шарикоподшипниковые типа ШХ15 и 95Х18Ш, а также чистые металлы: железо, медь, свинец, никель. Эксперименты проводились в воздушной среде.

В соответствии с известной методикой [11] температура нагреваемого образца определялась по углу наклона линейного участка спектра, представленного в координатах Вина $Y = \ln(I\lambda^5)$, $X = C_2/\lambda$. Здесь I – интенсивность излучения, Вт/(см² мкм); λ – длина волны, мкм; константа $C_2 = 14388$ мкм К. Типичный вид полученных результатов показан на рис. 2. Представленные графики свидетельствуют о работоспособности данной методики во всем исследованном температурном диапазоне от 1000 до 2500 К. Достоверность полученных данных подтверждается вполне удовлетворительным соответствием результатам измерений температуры (до 1300 К) с помощью хромель-алюмелевой термопары, размещенной внутри образца – шара.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты видеосъемки свидетельствуют об отсутствии влияния формы образца (цилиндрическая или шаровая) на исследуемые эффекты. Однако наблюдается значительная разница в характере протекания плавления и интенсивного испарения (потери массы) для образцов из различных металлов. В отличие от чистых металлов (олово, свинец, медь, никель) и нержавеющей стали марки Х18Н10Т, плавление технического железа (АРМКО), шарикоподшипниковых (ШХ15, 95Х18) и углеродистых сталей (Ст 45, Ст 3) сопровождается интенсивной эмиссией ярко светящихся мелких брызг диаметром 0.1–1 мм (рис. 3). Особенно наглядно подобный эффект проявляется при плавлении образцов, изготовленных из стали ШХ15 (рис. 3, 4).

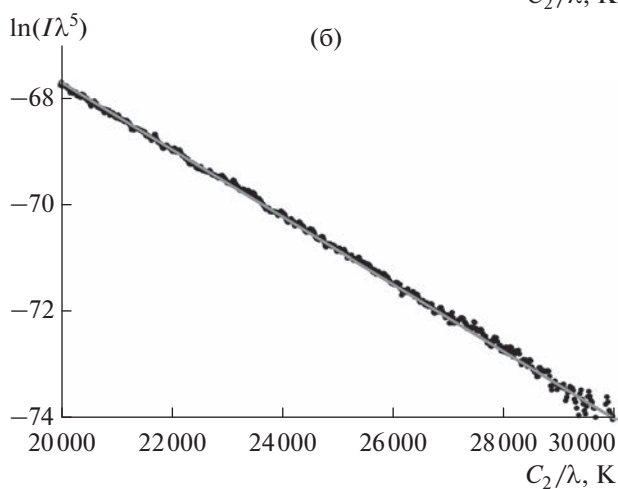
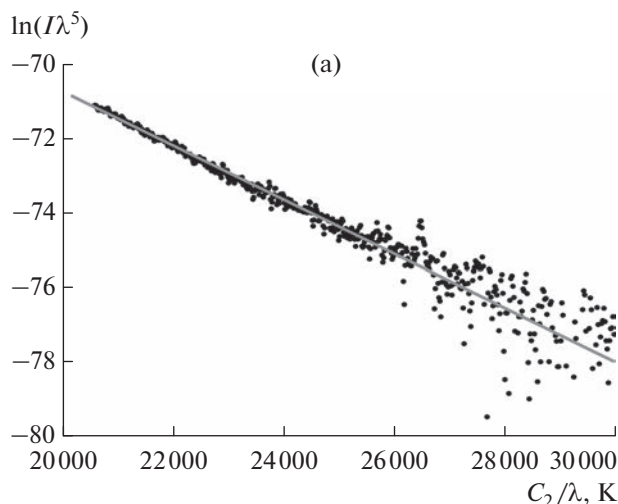


Рис. 2. Характерный спектр излучения высокотемпературных образцов в координатах Вина: (а) – медь, $T = 1436$ К; (б) – сталь ШХ15, 1667 К.

Начальная скорость вылетающих мелких капель по данным видеосъемки лежит в диапазоне 0.5–3.5 м/с (рис. 4). Эти капли в процессе разлета уменьшаются в размерах от 0.1–1.1 мм (рис. 4в) до 0.01–0.4 мм (рис. 5) за счет испарения и дробления.

Анализ видеоматериала (рис. 3в) свидетельствует, что дробление вылетевших в окружающую среду вторичных капель может возникать: 1) спонтанно, без видимых источников внешнего воздействия; 2) при столкновении частиц друг с другом; 3) вследствие внешнего ударного воздействия, связанного с взрывной фрагментацией соседних вторичных капель. Следует заметить, что механизм дробления вторичных капель зависит от того, в каком из двух (твердом или жидком) состояний в момент взаимодействия они находятся. Оценочные значения температуры вторичных капель, определенные на основе спектральных измерений, близки к значению температуры плавления стали ($\sim 1450^\circ\text{C}$).



Рис. 3. Фотографии эмиссии жидкометаллических капель из стали ШХ15: (а) — $T = 1900$ К, скорость съемки — 250 кадр/с; (б) — >2000 К, 250 кадр/с; (в) — 1900 К, 960 кадр/с.

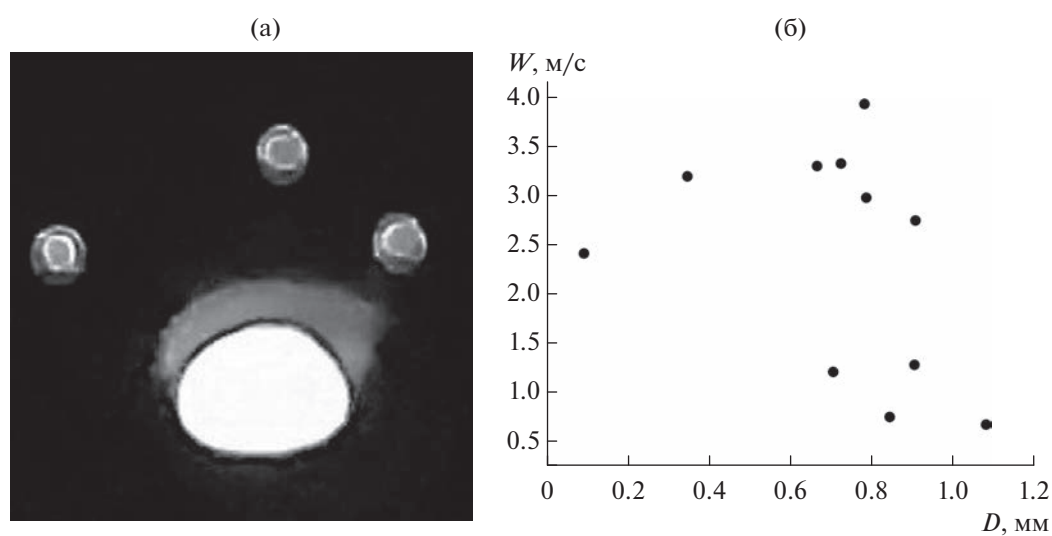


Рис. 4. Фотография вылета вторичных капель из расплавленного исследуемого образца (а) и зависимость начальной скорости вылета вторичных капель от их диаметра (б).

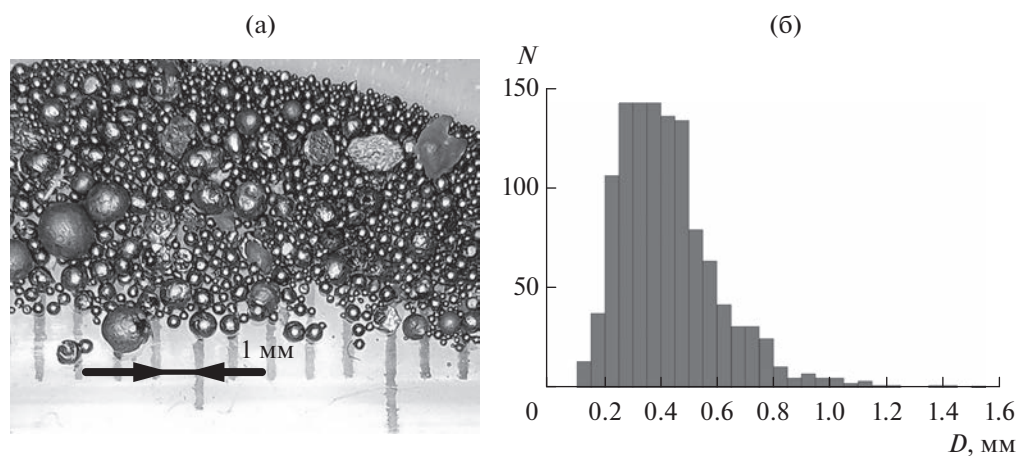


Рис. 5. Фотография затвердевших вторичных капель (а) и их распределение по диаметру (б); N — количество частиц данного диаметра.

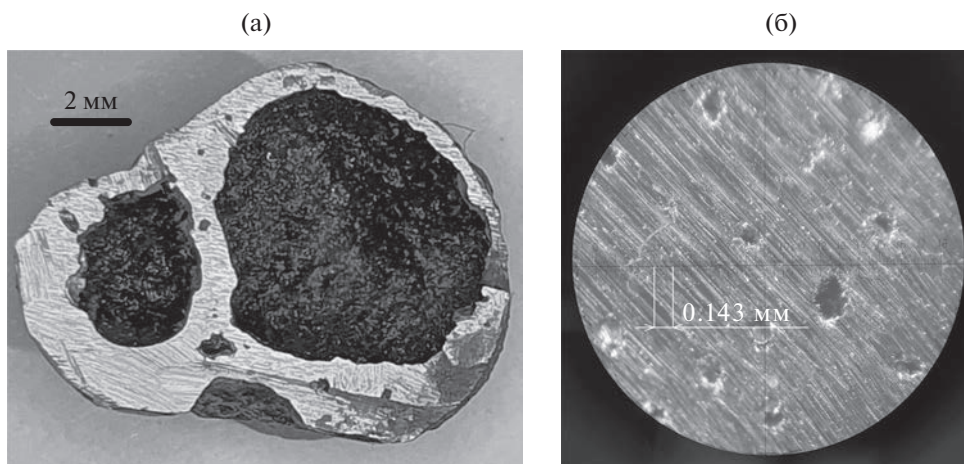


Рис. 6. Фотографии вертикального осевого (а) и горизонтального приповерхностного (б) срезов остывшей капли.

Выброс мелких вторичных капель расплава, вызывающий интенсивное уменьшение массы большей материнской капли, наблюдался по всей ее поверхности. В конечном итоге в большинстве случаев капли из расплава стали ШХ15 при затвердевании превращались в пустотелый предмет — раковину из оксидов железа (рис. 6а), которая была пронизана множеством сквозных отверстий.

Результаты рентгеноструктурного анализа металлических брызг и оболочки показали, что материал вторичных капель состоит из аморфной и кристаллической частей, в которой присутствуют следующие четыре фазы: Fe_3O_4 , FeO , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и аустенит (твердый раствор на основе $\gamma\text{-Fe}$). Фаза Fe_3O_4 занимает 16%, FeO — 8%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 5%, аустенит — 8% от общего объема. Остальная часть материала находится в аморфном состоянии. Материал оболочки также находится как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях. В состав кристаллической части образца входят оксиды железа (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) и феррит (твердый раствор на основе $\alpha\text{-Fe}$). По приблизительной оценке, на долю Fe_3O_4 приходится 17% объема, Fe_2O_3 — 5%, феррита — 7%.

Процесс плавления в индукторе независимо от типа материала образцов сопровождается относительно интенсивными механическими колебаниями объема расплава с сопутствующими волнами на его поверхности. Подобные эффекты могут быть обусловлены вихревыми течениями внутри капли, которые вызваны действием сил Архимеда и Ампера.

КАЧЕСТВЕННАЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ КАПЕЛЬНОЙ ЭМИССИИ

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что процесс плавления сталь-

ных образцов на воздухе, сопровождающийся интенсивной эмиссией капель, протекает в следующей последовательности. В начальный момент нагрева в среде, содержащей кислород, на поверхности образца происходит образование пористой оксидной пленки, состоящей главным образом из Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Окислы исходного металла имеют более высокую температуру плавления по сравнению со сталью шарика (приблизительно на 100 К), обладают существенно более низкими значениями электропроводности, теплопроводности и термического расширения. Все это приводит к тому, что при дальнейшем нагреве происходит плавление образца внутри объема, ограниченного твердой оксидной оболочкой. Возникающее интенсивное движение расплава происходит под действием сил Ампера и Архимеда и состоит из множества вихрей. Взаимодействие между вихрями на стадии, когда твердая оксидная оболочка еще не сформировалась полностью, приводит к механическим колебаниям всей капли и образованию волн на ее поверхности. Вихревое перемешивание расплава способствует выравниванию его температуры, а последующий нагрев вызывает дальнейшее увеличение давления на оксидную оболочку и рост в ней термомеханических напряжений. Термомеханические напряжения в тонкой оболочке приводят к образованию дефектов (трещин, каналов) разного размера. Через дефекты струйки расплава выбрасываются в окружающее пространство, причем из-за действия поверхностного натяжения струйки распадаются на мелкие фрагменты, которые принимают форму шариков (рис. 7). На рис. 7 P , $P_{\text{атм}}$ — давление соответственно внутри капли и в окружающей среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ОЦЕНОК

Для подтверждения приведенных выше качественных соображений с использованием метода

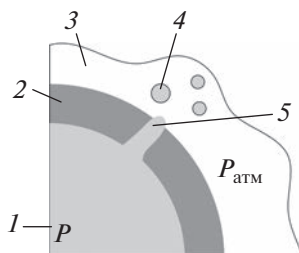


Рис. 7. Предполагаемая схема вылета и разлета расплава: 1 — расплав, 2 — оксидная оболочка, 3 — атмосфера, 4 — капля, 5 — трещина (дефект) в оболочке.

конечных элементов были выполнены оценочные численные расчеты распределения температуры, скорости, давления и механических напряжений в металлическом шаре в условиях, близких к экспериментальным.

Расчетная область состояла из двух подобластей. Первой подобластью являлся внутренний шар, представляющий собой твердое тело (металл) на первом этапе расчета и жидкость — на втором. Второй подобластью выступал сферический слой твердого несплавленного оксида, окружающий внутренний шар (рис. 8). Толщина оксида — переменная величина, которая определяется в соответствии с законами окисления в различных интервалах температур [12]:

1) низкотемпературное окисление ($< 400^\circ\text{C}$) — логарифмический закон $h = k \ln(t)$;

2) окисление при средних температурах ($500\text{--}1000^\circ\text{C}$) — параболический закон $h^2 = kt$;

3) высокотемпературное окисление ($> 1000^\circ\text{C}$) — линейный закон роста $h = kt$.

Здесь k — константа реакции для соответствующего закона окисления, t — время протекания реакции. Характерная скорость роста толщины оксидного слоя при температуре образца выше 1000°C составляет ~ 1 мкм/с.

На первом этапе посредством нестационарного уравнения теплопроводности решалась сопряженная задача переноса тепла в твердом металлическом шаре и оксидном слое. Теплофизические свойства сплава в твердожидком состоянии рассчитаны с помощью термодинамической базы данных CompuTherm, входящей в состав системы ProCAST². Эта база данных позволяет определить по химическому составу сплава теплофизические свойства, необходимые для моделирования процессов плавления и затвердевания. В ней плотность, теплопроводность, доля твердой фазы, энтальпия, вязкость представлены в виде табличных значений в нелинейной зависимости от температуры сплава. Характерные значения некоторых

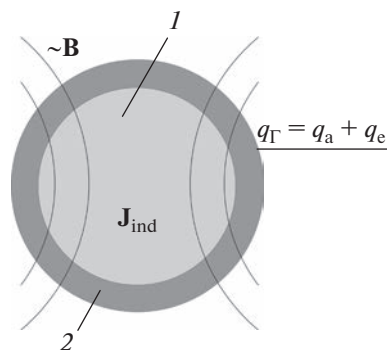


Рис. 8. Схема расчетной модели: 1 — внутренняя область металла (твердая или жидкая), 2 — оксидная оболочка.

свойств, используемые в расчетах по плавлению стали ШХ15, представлены в таблице.

Свойства (плотность, теплопроводность, электропроводность, коэффициент теплового расширения) считались зависящими от температуры, а значения относительной магнитной проницаемости и теплоемкости стали принимались постоянными ($\mu_{\text{ШХ15}} \cong 750$ и $c_p = 0.505$ кДж/кг К) во всем температурном диапазоне исследований.

Нестационарное уравнение теплопроводности имеет вид

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\lambda \nabla T) + q_v, \quad q_v = \frac{|\mathbf{J}|^2}{\gamma}.$$

Здесь q_v — мощность внутреннего тепловыделения из-за индукционного нагрева, $\mathbf{J}$ — плотность тока, γ — электропроводность.

На поверхности исследуемого образца имеет место активная теплоотдача в окружающую среду, тепло уносится конвекцией (q_a) и излучением (q_e), таким образом можно задать граничное условие на границе:

$$q_r = q_a + q_e = \alpha(T)(T_{\text{ext}} - T_r) + \varepsilon \sigma (T_{\text{ext}}^4 - T_r^4), \quad (2)$$

где T_{ext} — температура окружающей среды, T_r — температура на границе, α — коэффициент теплоотдачи, ε — степень черноты, σ — постоянная Больцмана.

Из-за низкой теплопроводности оксида максимальная температура образца в объеме может на десятки градусов превышать температуру поверхности. Это подтверждает возможность плавления стали внутри твердой оксидной оболочки.

На втором этапе полагается, что произошло плавление и шар заполнен жидким металлом. Для получения необходимых полей скорости $\mathbf{u}$ и давления p совместно решаются:

уравнение неразрывности

² ProCAST, торговая марка ESI Group, France, www.esi-group.com

Теплофизические свойства стали марки ШХ15, используемые в расчетах

$T, ^\circ\text{C}$	Коэффициент теплового расширения $\alpha \times 10^6, 1/\text{K}$	Удельное электросопротивление $\rho_{\text{эл}} \times 10^9, \text{Ом}$	Динамическая вязкость $\mu \times 10^3, \text{Па с}$	Коэффициент теплопроводности $\lambda, \text{Вт}/(\text{м К})$	Плотность $\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	Удельная теплоемкость $c_p, \text{кДж}/(\text{кг К})$
200	15.1	390		45.020	7729.6	0.48–0.53
500	15.5	470		40.342	7691.0	
1500	~100	~500	4.65	32.191	6842.7	

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) = 0,$$

уравнение Навье–Стокса

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + (\mu/\rho) \Delta \mathbf{u} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mathbf{F}}{\rho}$$

и уравнение энергии

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla(\lambda \nabla T) + q_v.$$

Одновременно решалась задача о нахождении распределения термических напряжений в слое оксида.

Электромагнитная сила (сила Ампера) создается в результате взаимодействия суммарного тока $\mathbf{J}$ (наводимого индуктором и вызванного движением жидкости) с собственным полем этого тока $\mathbf{B}$:

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B}, \quad \mathbf{J} = \mathbf{J}_{\text{ind}} + \gamma \mathbf{u} \times \mathbf{B}.$$

Результаты моделирования свидетельствуют о возникновении двух тороидальных вихрей в полости (рис. 9).

Полученная информация о распределении давления и времени начала плавления стального образца позволяет оценить корректность рабочей

модели путем сопоставления данных моделирования и видеосъемки. Результаты расчетов согласуются с описанной выше схемой протекания процесса, а их справедливость подтверждается вполне удовлетворительным соответствием экспериментальных и расчетных значений времени нагрева образцов до температуры плавления.

Одной из основных целей моделирования являлось получение информации о напряжениях, возникающих в толще окисной пленки. На рис. 10 приведен расчетный график зависимости максимального термического напряжения в окисидном слое от времени.

Из полученного графика зависимости для стали ШХ15 видно, что ввиду механической нагрузки примерно на седьмой секунде напряжение достигает критической величины ($\tau_{\text{кр}}$ – среднее критическое напряжение деформации для FeO равно 28 МПа [13]), после чего должна начаться деформация поверхности. В эксперименте разлет капля происходит примерно на 11-й секунде. Это небольшое разногласие можно отчасти объяснить тем обстоятельством, что при окислении, помимо структуры FeO, образуются дополнительно Fe₂O₃ и Fe₃O₄, критические значения напряжений кото-

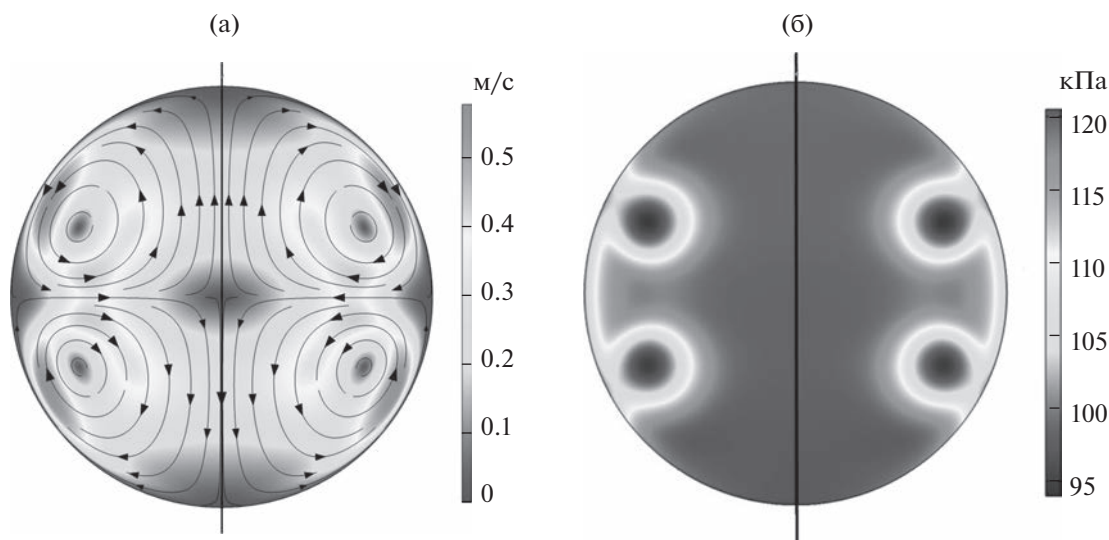


Рис. 9. Типичный вид мгновенных полей скорости (а) и давления (б).

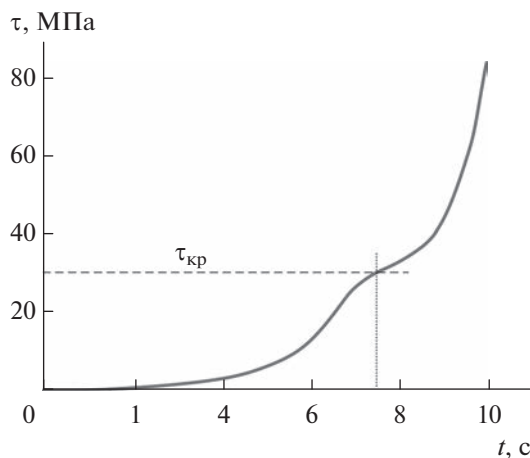


Рис. 10. График зависимости максимального напряжения в слое окисла от времени при нагреве образца из ШХ15.

рых больше соответствующих значений для FeO. Кроме того, в расчетах не учитывается время, необходимое для полного расплавления металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены и проанализированы экспериментальные данные по исследованию физического эффекта, связанного с интенсивной эмиссией капель с жидкометаллической поверхности при плавлении стальных шариков в кольцевом индукторе. Рассмотрен возможный механизм наблюдаемого явления, основанный на увеличении давления в объеме расплава, ограниченного твердой оксидной коркой. Проведены численные расчеты, результаты которых в целом подтверждают высказанное предположение. Вопрос об отсутствии обсуждаемого эффекта для нержавеющей стали типа X18H10T, который, возможно, обусловлен отличительными магнитными и коррозионными свойствами подобных материалов, требует дальнейшего более пристального изучения.

Полученные результаты могут быть использованы для уточнения численных кодов протекания техногенных аварий на АЭС [1] и представляют интерес для разработчиков перспективного бесстигельного способа плавления титана [9]. Разработанная модель, а также экспериментальные данные по интенсивной эмиссии и вторичной фрагментации горячих частиц можно использовать для лабораторного моделирования различных процессов, включая разрушение метеоритов и извержение вулканов на экзопланетах [14].

Авторы выражают благодарность В.П. Монастырскому за предоставление расчетных данных по теплофизическим свойствам стали марки ШХ15 и полезное обсуждение результатов проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов О.В., Назаров Д.А., Сеницын Д.С., Мосунова Н.А., Сорокин А.А. Описание моделей горения натрия в помещениях АЭС с РУ БН интегрального кода ЕВКЛИД/V2 и результаты их валидации // Теплоэнергетика. 2022. № 7. С. 38.
2. Fletcher D.F., Theofanous T.G. Heat Transfer and Fluid Dynamic Aspects of Explosive Melt–Water Interactions // Adv. Heat Transfer. 1997. V. 29. P. 129.
3. Степанов Е.В. Физические аспекты явления парового взрыва. Препринт № 54503/3. М.: ИАЭ, 1991.
4. Мелихов В.И., Мелихов О.И., Якуш С.Е. Гидродинамика и теплофизика паровых взрывов. М.: Изд-во ИПМех РАН, 2020. 276 с.
5. Деревяга М.Е., Стесик Л.Н., Федорин Э.А. Исследование процесса воспламенения образцов титана в кислороде // ФГВ. 1976. № 4. С. 544.
6. Деревяга М.Е., Стесик Л.Н. Влияние давления на скорость горения и окисления молибдена // ФГВ. 1981. № 2. С. 64.
7. Zyszkowski W. Study of the Thermal Explosion Phenomenon in Molten Copper–Water System // Int. J. Heat Mass Transfer. 1976. V. 19. P. 849.
8. Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable Solids from Undercooled Melts. Pergamon Materials Series. Elsevier, 2007. V. 10. 432 p.
9. Khatsayuk M., Demidovich V., Timofeev V. The Destruction Model of Cylindrical Billet's Hard Shell During Heating and Melting by Internal Sources // Proc. UIE 2021 XIX Int. UIE Congress on Evolution and New Trends in Electrothermal Processes. Czech Republic, 2021. P. 73.
10. Vinogradov D.A., Ivochkin Yu.P., Kubrikov K.G., Sinkovich O.A., Teplyakov I.O. Study of the Features of Behavior of Overheated Liquid-metal Drops in Gas Media, Water, and Electromagnetic Field of the Inductor // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1359. 012037.
11. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия объектов с неоднородной температурой // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 7. С. 78.
12. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
13. Физико-химические свойства окислов. Спр. / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
14. Kislyakova K.G., Noack L., Johnstone C.P., Zaitsev V.V., Fossati L., Khodachenko M.L., Odert P., Güdel M. Magma Oceans and Enhanced Volcanism on Trappist-1 Planets Due to Induction Heating // Nat. Astron. 2017. V. 1. P. 878.

УДК 536.24, 532.584

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОТОКА НАНОЖИДКОСТИ ПРИ ОБТЕКАНИИ УСЕЧЕННОГО КОНУСА В НЕОГРАНИЧЕННОЙ ПОЛОСТИ

© 2023 г. B. Ghozlani¹, S. Hadj-Salah^{2, 3}, S. Bezi^{3, 4}, B. Souayeh^{4, 5, *}¹University of Tunis El Manar, National Engineers School of Tunis Modeling in Hydraulic and Environment Laboratory, Tunisia²Research Unit of Ionized Backgrounds and Reagents Studies, University of Monastir, Tunisia³University of Hafer al Batin, College of Science, Department of Physics, Hafer Al Batin, Saudi Arabia⁴Laboratory of Fluid Mechanics, Physics Department, University of Tunis El Manar, Faculty of Sciences of Tunis, Tunisia⁵King Faisal University, College of Science, Department of Physics, Saudi Arabia

*E-mail: bsouayeh@kfu.edu.sa

*E-mail: basma.souayeh@gmail.com

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 31.10.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Проведено численное исследование вынужденного обтекания нагретого усеченного конуса наножидкостью на водной основе, содержащей различные типы наночастиц (Al_2O_3 , Cu и CuO) с объемной долей ϕ твердого вещества от 0 до 8%. Расчеты на основе метода конечных объемов с алгоритмом SIMPLE проводились для установившегося ламинарного режима течения в диапазоне чисел Пекле $25 \leq \text{Pe} \leq 150$. Обнаружено, что характеристики течения и теплообмена наножидкостей сильно зависят от объемной доли твердого вещества, числа Пекле и формы наночастиц. В наножидкостях наблюдаются увеличенная длина следа и поверхностная завихренность, уменьшенное сопротивление и более высокая скорость теплообмена. Кроме того, результаты показывают, что один тип наночастиц позволяет существенно улучшить некоторые технические параметры. При использовании наночастиц Cu получены высокие значения среднего числа Нуссельта Nu_{av} , максимальные поверхностная завихренность $\omega_{s, \text{max}}$ и безразмерная длина следа L_p . Однако значения коэффициента сопротивления C_D выше для наночастиц из Al_2O_3 . Разработаны надежные корреляции для $\omega_{s, \text{max}}$, C_D и Nu_{av} в виде функций от ϕ и Pe .

DOI: 10.31857/S0040364423020060

ВВЕДЕНИЕ

Существует множество практических приложений в промышленных процессах физического явления, которое происходит за обтекаемым телом. Среди наиболее распространенных примеров такого течения можно перечислить течения в трубчатых и штифтовых теплообменниках, при охлаждении электроники, обтекании зданий, датчиков и вихревых расходомеров. Среди изучаемых проблем, наряду с исследованием условий обтекания, важное место занимает оценка конвективного обтекания пучков труб, затупленных тел или оребренных каналов [1–4]. Из опубликованной литературы можно сделать вывод о том, что обтекание цилиндров с круглым и квадратным основаниями исследовалось многими авторами с использованием как чистых жидкостей, так и наножидкостей. Однако теплообмену при вынужденной конвекции [5–8] около трапециевидного тела с ис-

пользованием различных наножидкостей внимание практически не уделялось.

Работы [9–14] посвящены обтеканию цилиндра квадратного сечения чистой жидкостью, где такие параметры, как лобовое сопротивление, коэффициенты подъемной силы и частота образования вихрей, влияют на скорость потока и теплообмена. Усеченные конусы исследовались ранее в [15–19].

В [20] рассмотрено обтекание воздухом изолированного тела с острыми кромками с переменным отношением высот при поперечном течении в стационарном и периодическом режимах при числах Рейнольдса Re от 1 до 150. Сделан вывод о том, что эффект вихреобразования проявляется при теплообмене вокруг объектов.

В [21] выполнено численное исследование для изучения влияния теплообмена при смешанной конвекции от нагретых трапециевидных тел двух

различных конфигураций, а именно, сходящихся и расходящихся конусов в вертикальной области. Обнаружено, что коэффициент лобового сопротивления у расширяющегося конуса меньше, чем у сходящегося. Локальное число Нуссельта значительно увеличивается с ростом чисел Рейнольдса Re и Ричардсона Ri , что приводит к интенсификации теплообмена.

Двумерный свободный поток и теплообмен поперек длинного сужающегося трапециевидного обтекаемого тела исследованы в [15] для диапазона $Re = 1–150$ при числе Прандтля $Pr = 0.7$ (воздух). Исследован ряд технических параметров, таких как коэффициенты лобового сопротивления и подъемной силы, число Струхала, локальное и среднее числа Нуссельта. Установлено, что отрыва потока от поверхности усеченного конуса при $Re \leq 5$ не происходит, однако уже при $Re = 6$ поток начинает отрываться.

В [22] изучались гидродинамические и тепловые характеристики двумерных, несжимаемых, разжижающихся и загущающихся при нагрузке неньютоновских жидкостей со степенными законами при вынужденной конвекции в усеченном конусе. Авторы обнаружили, что коэффициент лобового сопротивления уменьшается, а размер следа и среднее число Нуссельта растут с увеличением Re .

Экспериментальные исследования в [23] проведены на вихревом расходомере методом измерения перепада пристеночного давления с использованием трапециевидного тела. Рабочим телом была вода. Трапециевидное тело обтекания выполнено из трубы диаметром 101 мм с тремя различными коэффициентами запираания: 0.14, 0.24 и 0.30. Сделан вывод о том, что блокировка при 0.30 является лучшей среди трех исследованных, поскольку она дает сигналы высокой амплитуды и наименьшее отклонение числа Стентона St в условиях полностью развитого потока.

Несмотря на значительные усилия по исследованию течения и теплообмена в чистых жидкостях с низкой теплопроводностью при обтекании тела в соответствующих условиях, в этой области проведено очень мало исследований с использованием наножидкостей [24, 25]. Наножидкости — это жидкости, содержащие взвешенные частицы нанометрового размера, которые имеют более высокие порядки теплопроводности по сравнению с базовой жидкостью. Они считаются «умными» жидкостями, потому что теплообмен может быть снижен или усилен за счет изменения концентрации наночастиц.

Обмен импульсом и теплом при вынужденной конвекции ламинарного и устойчивого свободного потока наножидкостей (Al_2O_3 и CuO) мимо изолированного цилиндра с квадратным сечением исследован численно в [26]. Авторы отмечают,

что характеристики теплообмена при обтекании цилиндра с квадратным сечением наножидкостью заметно улучшаются по сравнению с обтеканием базовыми жидкостями. Это улучшение более очевидно в потоках с более высокими числами Пекле и объемной концентрацией частиц.

В [27] изучено обтекание тела (в том числе цилиндра с квадратным сечением) наножидкостью CuO —вода. После тщательного выбора контрольных параметров авторы выявили, что при определенной объемной концентрации уменьшение размера наночастиц приводит к увеличению интенсивности теплообмена от цилиндра квадратного сечения и уменьшению амплитуды коэффициента подъемной силы.

Исследование теплообмена при вынужденной конвекции наножидкостью около неограниченного нагретого цилиндра квадратного сечения проведено в [28]. Отношение общей плотности потока тепла в наножидкости по сравнению с базовой жидкостью увеличивается с ростом объемной доли твердого вещества. При увеличении объемной доли твердого вещества наблюдается уменьшение различий в характере течения между базовой жидкостью и наножидкостью.

Существующие экспериментальные и теоретические исследования теплообмена с использованием наножидкостей при обтекании тел подробно рассмотрены в [29–34].

Однако, как видно из приведенного выше обзора, исследование в данной работе является первым испытанием вынужденного конвективного обтекания усеченного конуса однородным потоком наножидкости (Al_2O_3 , CuO и Cu), несмотря на то что трапециевидное тело считается наиболее подходящей формой тела обтекания для конструкции вихревого расходомера. Таким образом, данная работа призвана восполнить этот пробел в литературе и исследовать теплообмен при вынужденной конвекции от трапециевидного обтекаемого тела с использованием разных типов наножидкостей с различными техническими параметрами. Записаны корреляционные выражения для средних чисел Нуссельта в зависимости от управляющих параметров для каждого типа наножидкости.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Геометрия задачи. Система, исследуемая в настоящей работе, представляет собой неограниченный поток наножидкости, обтекающий двумерный усеченный конус (с шириной передней грани b , шириной задней грани $a = 0.5b$ и длиной конуса по оси b), расположенный симметрично между верхней и нижней искусственными границами, с постоянной температурой T_w . Центр конуса считается находящимся в начале системы координат (r, z) . Конус подвергается воздействию свободного

потока наножидкости с постоянной скоростью u_∞ и температурой $T_\infty < T_w$ (рис. 1). На границах приняты условия свободного скольжения. После исследований независимости расчетной области безразмерное расстояние вверх по потоку от входа в канал до передней поверхности конуса Z_u/b принято равным 15, а безразмерное расстояние между задней поверхностью конуса и выходом из канала $Z_d/b = 30$. Поэтому общая безразмерная длина расчетной области L/b равна 46, безразмерная высота расчетной области $H/b = 30$. Подробности процедуры выбора данных значений приведены ниже.

Основные уравнения. Наножидкости, рассматриваемые в данном исследовании, представляют собой сильно разбавленные суспензии наночастиц очень малого размера. Поскольку взвешенные наночастицы имеют небольшой размер и концентрацию, они становятся однородными и ведут себя как базовая жидкость. Наночастицы и основная жидкость находятся в тепловом равновесии, и между твердой и жидкой фазами не происходит прилипания [35]. При всех перечисленных предположениях наножидкости можно рассматривать как однородные чистые жидкости с эффективными свойствами и применять к ним те же основные уравнения, что и для чистых жидкостей [36]. В рассматриваемом диапазоне объемных долей наночастиц наножидкости проявляют ньютоновское поведение [37]. Вязкой диссипацией также можно пренебречь. Таким образом, основные уравнения для двумерного осесимметричного течения и теплообмена вокруг трапеции в режиме вынужденной конвекции и в стационарном режиме могут быть выражены в цилиндрических безразмерных координатах следующим образом:

– уравнение неразрывности

$$\frac{\partial U}{\partial Z} + \frac{1}{R} \frac{\partial (RV)}{\partial R} = 0; \quad (1)$$

– уравнения движения

$$\begin{aligned} \frac{\partial (U^2)}{\partial Z} + \frac{1}{R} \frac{\partial (RUV)}{\partial R} = \\ = -\frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial U}{\partial R} \right) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial (UV)}{\partial Z} + \frac{1}{R} \frac{\partial (RV^2)}{\partial R} = \\ = -\frac{\partial P}{\partial R} + \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial V}{\partial R} \right) \right]; \end{aligned} \quad (3)$$

– уравнение сохранения энергии

$$\frac{\partial (U\theta)}{\partial Z} + \frac{1}{R} \frac{\partial (RV\theta)}{\partial R} = \frac{1}{\text{Pe}} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \theta}{\partial R} \right) \right], \quad (4)$$

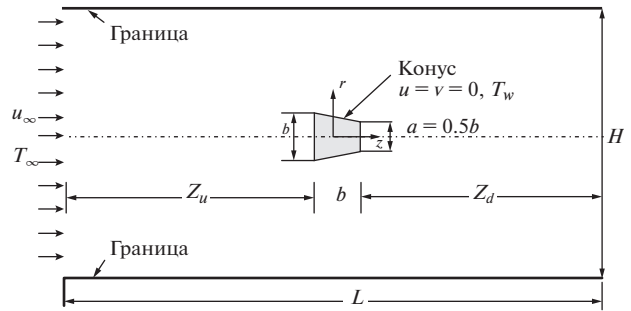


Рис. 1. Схема течения и теплообмена около конуса.

где $U = u/u_\infty$, $V = v/u_\infty$ – осевая и радиальная безразмерные составляющие скорости; $X = x/b$, $Y = y/b$ – осевая и радиальная безразмерные координаты; $P = \frac{p}{\rho_{nf} u_\infty^2}$, $\theta = \frac{T - T_\infty}{T_w - T_\infty}$ – безразмерные

давление и температура. Течение наножидкости и теплообмен в данной задаче исследуются путем варьирования числа Пекле, которое рассчитывается

как $\text{Pe} = \text{PrRe} = \frac{(\rho c_p)_{nf} u_\infty b}{k_{nf}}$. Здесь число Рейнольдса

и число Прандтля задаются как $\text{Re} = u_\infty b / \nu_{nf}$ и $\text{Pr} = (\rho c_p)_{nf} / k_{nf}$, $c_{p,nf}$ – удельная теплоемкость наножидкости, Дж/(кг К); k_{nf} – теплопроводность наножидкости, Вт/(м К); ρ_{nf} – плотность наножидкости, кг/м³; ν_{nf} – кинематическая вязкость, м²/с. Скорость на входе регулируется для достижения постоянного Re для различных наножидкостей. В соответствии с теплофизическими свойствами наножидкостей, как будет рассмотрено далее, при более высоких концентрациях значения плотности и теплопроводности увеличиваются, а теплоемкость снижается. Однако совместное влияние этих параметров таково, что скорость на входе должна увеличиваться для достижения постоянного числа Пекле. Это может привести к более высокому градиенту скорости и, как результат, в зависимости от поведения числа Прандтля градиент температуры вокруг блока изменится.

Для решения задачи обтекания на границах применяются следующие безразмерные условия:

- на входной границе предполагаются равномерный поток в направлении x и однородная температура жидкости

$$U = 1, \quad V = 0, \quad \theta = 0;$$

- на выходе диффузионный поток в направлении, нормальном к поверхности выхода, равен нулю для всех переменных

$$\frac{\partial U}{\partial Z} = \frac{\partial V}{\partial Z} = \frac{\partial \theta}{\partial Z} = 0;$$

Таблица 1. Теплофизические свойства наночастиц и воды

Вещество	ρ , кг/м ³	c_p , Дж/(кг К)	k , Вт/(м К)
Al ₂ O ₃	3970	765	40
Cu	8933	385	401
CuO	6350	531.8	76.5
Вода	997.1	4179	0.63

• на верхней и нижней границах заданы нулевая нормальная скорость и нулевой нормальный градиент всех переменных

$$\frac{\partial U}{\partial R} = \frac{\partial \theta}{\partial R} = 0, \quad V = 0;$$

• на поверхности усеченного конуса применяются условия прилипания и постоянной температуры стенки:

$$U = V = 0, \quad \theta = 1.$$

Параметры потока, вычисляемые по полям скоростей, давления и температур, определяются следующим образом.

Коэффициент аэродинамического сопротивления конуса рассчитывается как

$$C_D = \frac{F_D}{0.5 \rho_{nf} u_\infty^2 b}, \quad (5)$$

где F_D — сила сопротивления, действующая на поверхность конуса. Комбинация силы сопротивления и силы вязкого сопротивления составляет полное сопротивление F_D . После сходимости численного моделирования можно получить вязкость, давление и силу сопротивления. Затем коэффициент сопротивления C_D (5) рассчитывается после задания соответствующих данных (ширины передней части трапеции b , скорости набегающего потока на входе u_∞ и плотности наножидкости ρ_{nf}). Для настоящего двумерного осесимметричного потока безразмерный вектор завихренности имеет только одну компоненту:

$$\omega = \frac{\partial U}{\partial Z} - \frac{\partial V}{\partial R}.$$

В данной работе теплообмен вокруг усеченного конуса характеризуется средним по поверхности числом Нуссельта

$$\text{Nu}_{av} = \frac{1}{S} \int_S \text{Nu} ds,$$

$$\text{Nu} = \frac{h_{loc} b}{k_{bf}} = - \left(\frac{k_{nf}}{k_{bf}} \right) \frac{\partial \theta}{\partial n},$$

где Nu — локальное число Нуссельта на поверхности конуса, $\mathbf{n}$ — нормаль к поверхности конуса, S — площадь поверхности конуса, h_{loc} — локальный коэффициент теплообмена, Вт/(м² К). Для срав-

нения плотностей потоков тепла чистой жидкости и наножидкости используется следующая формула:

$$E(\varphi) = \frac{\text{Nu}_{av,nf}(\varphi) - \text{Nu}_{av,bf}}{\text{Nu}_{av,bf}}, \quad (6)$$

$$\text{Nu} = \frac{h_{loc} b}{k_{bf}} = - \left(\frac{k_{nf}}{k_{bf}} \right) \frac{\partial \theta}{\partial n},$$

где $\text{Nu}_{av,bf}$ — среднее число Нуссельта для базовой жидкости (чистой воды), $\text{Nu}_{av,nf}$ — среднее число Нуссельта при объемной доле φ наночастиц.

Моделирование наножидкостей. Предполагается, что наножидкость представляет собой однородную жидкость с эффективными свойствами и рассматривается как одна фаза. Наличие наночастиц в жидкости учитывается с помощью изменения физических свойств смешанной жидкости. Также предполагается, что наночастицы и базовая жидкость находятся в тепловом равновесии друг с другом и относительная скорость пренебрежимо мала или равна нулю. Из этого предположения следует, что эффективные теплофизические свойства зависят от объемной концентрации наночастиц и свойств как базовой жидкости, так и взвешенных частиц. Теплофизические свойства наночастиц и базовой жидкости, измеренные при эталонной температуре (300 К), приведены в табл. 1. Эффективные плотность, теплоемкость, динамическая вязкость и эффективная теплопроводность рассчитываются следующим образом.

Эффективная плотность наножидкости определяется выражением [38]

$$\rho_{nf} = (1 - \varphi) \rho_{bf} + \varphi \rho_{np}.$$

Эффективная теплоемкость находится с помощью уравнения, предложенного в [39]:

$$c_{p,nf} = \frac{(1 - \varphi)(\rho c_p)_{bf} + \varphi(\rho c_p)_{np}}{(1 - \varphi) \rho_{bf} + \varphi \rho_{np}},$$

где величины с нижним индексом np относятся к наночастицам.

Эффективная вязкость наножидкости определяется по модели Бринкмана [40]:

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_{bf}}{(1 - \varphi)^{2.5}}.$$

Таблица 2. Сферичность и форм-фактор наночастиц различной формы

Форма наночастиц	Сферичность Ψ	Форм-фактор m
Сферическая	1	3
“Кирпич”	0.81	3.7
Цилиндрическая	0.62	4.8
Пластинчатая	0.52	5.7

В настоящем исследовании учитывается влияние формы наночастиц на теплообмен. Поэтому рассматривается эффективная теплопроводность, заданная моделью Гамильтона и Кроссера [41]:

$$\frac{k_{nf}}{k_{bf}} = \frac{k_{np} + (m-1)k_{bf} - (m-1)(k_{bf} - k_{np})\phi}{k_{np} + (m-1)k_{bf} + (k_{bf} - k_{np})\phi}, \quad (7)$$

где m — эмпирический коэффициент формы наночастицы, определяемый как $m = 3/\Psi$, а Ψ — сферичность частицы, рассчитываемая как отношение площади поверхности сферы с объемом, равным объему частицы, к площади поверхности частицы. Значения m для различных форм наночастиц, использованных в данном исследовании, приведены в табл. 2 [42]. Предполагалось, что перечисленные эффективные теплофизические свойства не зависят от температуры.

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Система уравнений. Уравнения (1)–(4) течения и теплообмена с соответствующими граничными условиями решаются с использованием метода конечных объемов в пакете Fluent [43]. Конвективные и диффузионные члены дискретизируются по схеме против потока первого порядка и центрально-разностной схеме соответственно. Поскольку поток практически совпадает с сеткой, то численная диффузия низкая и схема первого порядка против ветра может быть использована для дискретизации конвективных членов без существенной потери точности и с меньшими затратами по времени. Алгоритм SIMPLE применялся для связи давления и скорости. Поточечная итерационная схема Гаусса–Зейделя использовалась в сочетании с алгебраическим многосеточным методом для решения результирующей системы уравнений для всех зависимых переменных в каждой ячейке. Сходимость итерационного решения проверяется путем вычисления суммы абсолютных разностей переменных решения между двумя последовательными итерациями. Для всех расчетов, выполненных в этом исследовании, итерации продолжаются до тех пор, пока для всех уравнений не достигается критерий сходимости 10^{-9} .

Размер расчетной области. Согласно литературным данным, численное моделирование течения и теплообмена вокруг обтекаемых тел показало, что числовые параметры, такие как высота

расчетной области H , расчетное расстояние вверх по течению Z_u и расчетное расстояние вниз по течению Z_d , имеют большое значение и должны выбираться внимательно [44, 45]. Для изучения влияния безразмерного расстояния вверх по потоку на такие физические параметры, как коэффициент сопротивления C_D и среднее число Нуссельта Nu_{av} , рассмотрены три значения $Z_u/b = 10, 15, 20$ для наножидкости Cu–вода с объемной долей твердого вещества $\phi = 0.08$ при наименьшем числе Пекле ($Pe = 25$) и постоянном $Z_d/b = 30$. В соответствии с данными табл. 3 значения C_D и Nu_{av} меняются на 0.038 и 0.015% для $Z_u/b = 15$ и 20 соответственно. Так, $Z_u/b = 15$ выбрана для дальнейшего анализа.

Аналогично в табл. 3 показано влияние изменения Z_d/b (от 25 до 35) на C_D и Nu_{av} для наножидкости Cu–вода с объемной долей $\phi = 0.08$ при максимальном числе Пекле ($Pe = 150$) и $Z_u/b = 15$. Отклонения C_D и Nu_{av} оказываются равными 0.02 и 0.016% соответственно за счет значительного увеличения процессорного времени при росте Z_d/b от 30 до 35. В результате $Z_d/b = 30$ оказывается подходящим для всех расчетов в этом исследовании.

Для изучения верхней и нижней границ три безразмерных домена высотой $H/b = 25, 30$ и 35 испытаны для наножидкости Cu–вода с $\phi = 0.08$ при $Pe = 25$. Данные о влиянии изменения H/b на C_D и Nu_{av} также представлены в табл. 3. В результате анализа относительных отклонений выходных параметров для исследований выбрана высота $H/b = 30$.

Исследование независимости решетки. Расчетная сетка создана с помощью Gambit [46] и показана на рис. 2. Получена неравномерная сетка для всей расчетной области с безразмерной длиной $L/b = 46$ и безразмерной высотой $H/b = 30$. Вблизи усеченного конуса реализована мелкая равномерная сетка с постоянным размером ячеек для адекватного расчета взаимодействия следа и стенки. Гораздо более грубая неравномерная сетка распределена вне области вокруг цилиндра с помощью алгебраических выражений. Исследование чувствительности сетки проводилось с использованием трех различных неравномерных сеток, перечисленных в табл. 4. Общее количество использованных ячеек составило 122 050, 134 220 и 150 580 с контрольными объемами $CV = 120, 145$ и

Таблица 3. Оценка независимости размера расчетной области для наножидкости медь–вода ($\phi = 0.08$) при течении по потоку и $Re = 150$, против потока и на высоте при $Re = 25$

Расстояние	C_D	Отклонение, %	Nu_{av}	Отклонение, %
$Z_u/b = 10$	3.530	1.41	3.768	1.08
15	3.481	—	3.728	—
20	3.479	0.038	3.727	0.015
$Z_d/b = 25$	1.629	1.36	6.874	1.29
30	1.608	—	6.787	—
35	1.607	0.02	6.785	0.016
$H/b = 25$	3.533	1.52	3.843	1.63
30	3.481	—	3.782	—
35	3.480	0.025	3.778	0.085

Таблица 4. Оценки независимости сетки для наножидкости медь–вода ($\phi = 0.08$) при $Re = 150$

Полное количество ячеек	CV с каждой стороны конуса	Минимальный размер сетки	C_D	Отклонение, %	Nu_{av}	Отклонение, %
122050	120	0.008	1.640	2	6.868	1.2
134220	145	0.006	1.608	—	6.787	—
150580	170	0.005	1.618	0.65	6.773	0.2

170 на каждой стороне конуса соответственно. Исследование проводилось при $Re = 150$, в качестве наножидкости выбрана Cu –вода с $\phi = 0.08$. Для первых двух размеров сетки относительное изменение значений C_D и Nu_{av} составило 2 и 1.2% соответственно. Однако для двух последних сеток изменения этих величин – 0.6% и 0.2% соответственно. Чрезмерное время вычислений, необходимое для решения на сетке с 150 580 ячейками,

“перевешивает” небольшие ошибки, возникающие при использовании сетки с 134 220 ячейками. Поэтому в данном исследовании используется сетка, состоящая из 134 220 ячеек, с каждой стороной цилиндра по 145 точек.

Валидация результатов. Для установления точности кода использованы данные, доступные в литературе и полученные в основном для воздушного потока ($Pr = 0.7$), которые приведены в табл. 5. Поэтому для определения результатов необходимы отдельные расчеты при конкретных числах Рейнольдса 5, 20 и 40. Между настоящими результатами и данными [15, 20] обнаружено превосходное соответствие. Максимальные отклонения в значениях C_D оказываются менее 2.5%, а для соответствующих вариаций Nu_{av} менее 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате настоящего исследования получены характеристики течения наножидкости и тепловые характеристики вокруг усеченного конуса в полностью ламинарном стационарном режиме. Числа Пекле выбраны равными 25, 50, 100 и 150 с ограничением, чтобы соответствующие числа Рейнольдса не превышали 45 (поскольку при $Re > 50$ течение становится нестационарным). Всего проведено 52 расчета для трех наножидкостей Al_2O_3 –вода, Cu –вода и CuO –вода при различных объемных долях ($0 \leq \phi \leq 0.08$) твердого вещества. Эмпирические корреляции разработаны для по-

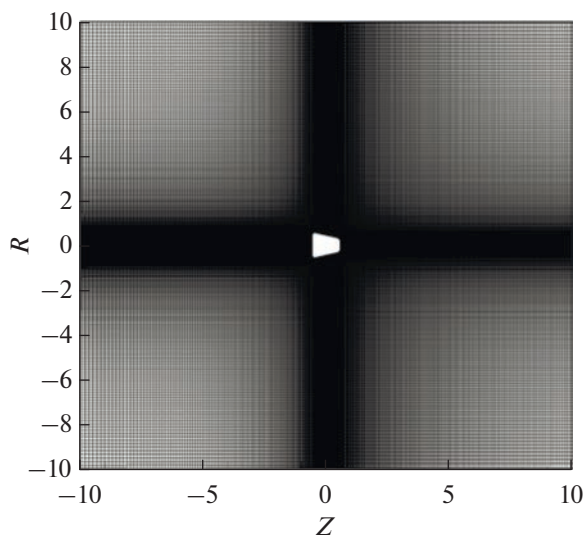
**Рис. 2.** Расчетная сетка около конуса.

Таблица 5. Сравнение значений инженерных параметров с литературными данными (воздух, $Pr = 0.7$)

Re	C_D				Nu_{av}			
	данная работа	[15]	[20]	максимальное отклонение, %	данная работа	[15]	[20]	максимальное отклонение, %
5	4.363	4.322	4.258	2.48	1.226	1.213	1.221	1.07
20	2.149	2.169	2.152	0.92	1.963	1.988	1.990	1.35
40	1.677	1.671	1.655	1.32	2.540	2.491	2.516	1.98

лучения связи между сопротивлением, энергией и другими исследуемыми параметрами, охватывающими широкий диапазон Re и φ . Также выполнено 20 дополнительных расчетов для анализа влияния формы наночастиц на теплообмен и поток жидкости.

Характеристики потока. На рис. 3 представлены линии тока течения наножидкости Cu –вода в непосредственной близости от усеченного конуса. Для краткости представлены графики только для $\varphi = 0.08$. Линии тока зависят от числа Пекле. По мере увеличения значений Re происходит отрыв потока от меньшего основания конуса и за ним образуются два вихря (рис. 3в). Размер этих вихрей увеличивается с ростом числа Пекле и становится максимальным при $Re = 150$ (рис. 3г). При $100 \leq Re \leq 150$ (рис. 3в) поток отрывается не только с задней стороны, но и с верхней и нижней сторон усеченного конуса.

Судя по линиям тока при $50 \leq Re \leq 150$, можно говорить, что поток полностью отрывается от задней поверхности конуса и образует рециркуляционный след за ним. Длина этой зоны от задней части конуса до точки присоединения по центральной линии (т.е. в точке $Z = 0$) известна как длина рециркуляции (или длина следа). Влияние типа наночастиц, их объемной доли и числа Пекле на безразмерную длину следа $L_r = L_r^*/b$ представлено на рис. 4. Во всех рассмотренных наножидкостях длина следа растет при увеличении как объемной доли наночастиц, так и числа Пекле. Это означает, что сепарации потока способствуют добавление наночастиц и увеличение числа Пекле, что приводит к ускоренному обтеканию конуса. Также наблюдается, что значение длины следа при определенных φ и Re выше в наножидкости Cu –вода, в CuO –вода длина меньше и, наконец, в Al_2O_3 –вода еще меньше. Когда объемная доля наночастиц увеличивается, различия между наножидкостями четко видны при $Re = 100, 150$. В то время как при $Re = 25$ влияние типа наночастиц слабое, а длина следа изменяется мало.

Распределение безразмерной завихренности вдоль поверхности конуса приведено на рис. 5 при $25 \leq Re \leq 150, 0 \leq \varphi \leq 0.08$. Для краткости представлены только результаты для наножидкости Cu –

вода. С увеличением Re значения поверхностной завихренности возрастают при фиксированных значениях φ . Это связано с тем, что инерционные силы становятся доминирующими с увеличением Re и способствуют вращательному движению жидкости, тем самым приводя к увеличению распределения завихренности. Во всех диапазонах Re и φ поверхностная завихренность равна нулю в передней критической точке (между A и B), резко возрастает на передних кромках (A и B) и резко снижается в середине задней поверхности (между C и D). При увеличении Re подъем, наблюдаемый у задней поверхности, становится намного меньше. Кроме того, изменение распределения завихренности при добавлении наночастиц относительно слабое: вблизи передних краев конуса наблюдается незначительное увеличение завихренности при росте объемной доли частиц.

На рис. 6 показано изменение максимальной поверхностной завихренности $\omega_{s, \max}$, полученной вблизи передних краев конуса, в зависимости от φ и Re для различных наножидкостей. Снова в Cu –вода наблюдаются максимальные значения $\omega_{s, \max}$, затем в CuO –вода и, наконец, в Al_2O_3 –вода. Также замечено, что влияние типа наночастиц становится более заметным при увеличении числа Пекле и объемной доли твердого вещества. Интересно отметить, что вариация $\omega_{s, \max}$ линейно возрастает с увеличением φ и Re . Кроме того, получена корреляция $\omega_{s, \max}$ для наножидкостей с $0 \leq \varphi \leq 0.08$ при $25 \leq Re \leq 150$:

$$\omega_{s, \max} = (A + B\varphi) Re^C. \quad (8)$$

Константы A, B и C уравнения (8) приведены в табл. 6 для рассмотренных наножидкостей. Максимальное отклонение настоящих результатов по отношению к значениям, полученным по уравнению (8), составляет 1.19, 3.6 и 2.2% для Al_2O_3 –вода, Cu –вода и CuO –вода соответственно, и почти 92% точек $\omega_{s, \max}$ имеют отклонение менее 2%. Коэффициенты достоверности R^2 лежат в пределах от 0.998 до 0.999.

Аналогичным образом на рис. 7 представлены зависимости коэффициента сопротивления C_D вокруг конуса от объемной доли твердого вещества и числа Пекле для трех типов наножидкостей.

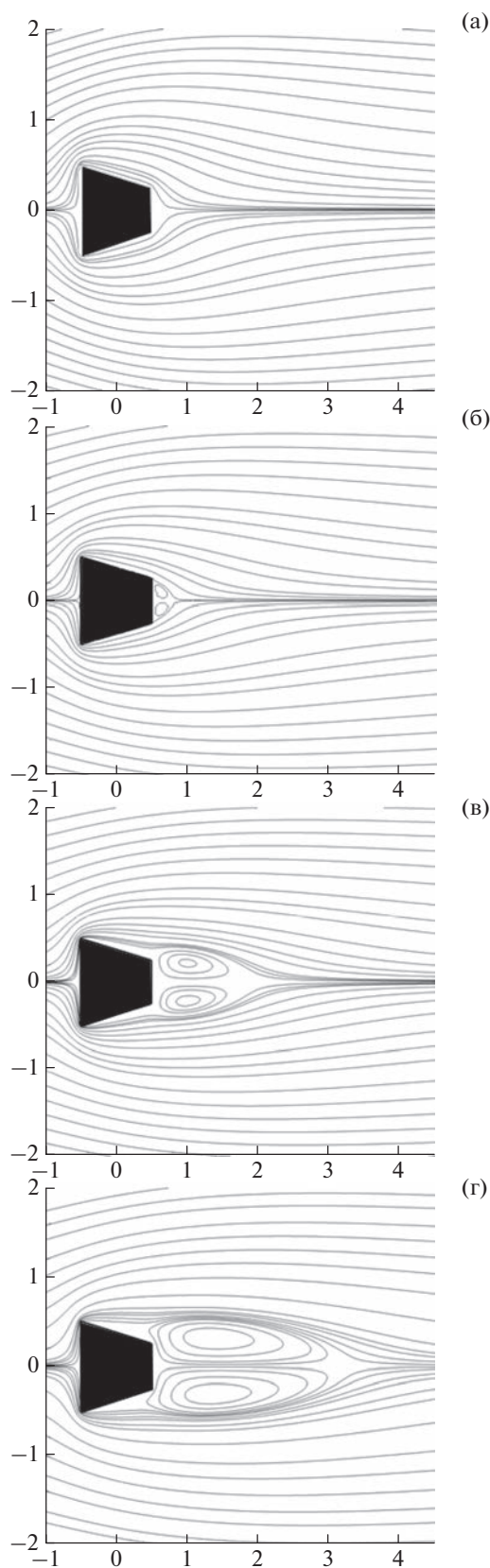


Рис. 3. Линии тока при вынужденной конвекции наножидкости Cu–вода ($\phi = 0.08$) около конуса при различных числах Пекле: (а) – $Pe = 25$, (б) – 50 , (в) – 100 , (г) – 150 .

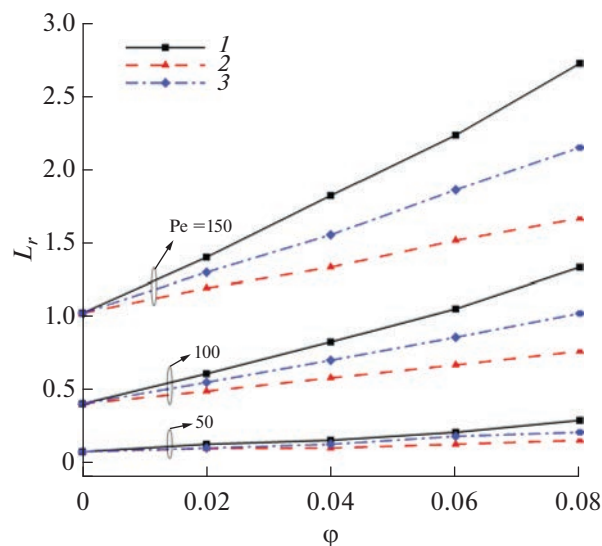


Рис. 4. Изменение длины следа L_r в зависимости от доли наночастиц при трех значениях Pe для разных наножидкостей: 1 – Cu–вода, 2 – Al_2O_3 –вода, 3 – CuO–вода.

Коэффициент лобового сопротивления уменьшается с увеличением ϕ , как и с увеличением Pe . При определенных значениях ϕ и Pe наножидкость Al_2O_3 –вода имеет самое высокое значение C_D , меньше у CuO–вода, и наименьшее у Cu–вода. Заметим, что влияние типа наночастиц становится более заметным по мере увеличения ϕ . Однако это влияние ослабевает при увеличении числа Пекле.

Набор численных результатов, представленных на рис. 6, аппроксимирован кривой для построения зависимости, которая связывает коэффициент сопротивления C_D с объемной долей наночастиц ($0 \leq \phi \leq 0.08$) и числом Пекле ($25 \leq Pe \leq 150$) для трех типов наножидкости. Полученная корреляция имеет вид

$$C_D = (A + B\phi)Pe^C \quad (9)$$

с константами A , B и C , приведенными в табл. 6. Уравнение (9) позволяет воспроизвести численные результаты с разницей менее 4, 5.5 и 6.3% для Al_2O_3 –вода, Cu–вода и CuO–вода соответственно. Кроме того, коэффициенты детерминации R^2 попадают в диапазон от 0.994 до 0.997, и почти 65% данных C_D имеют отклонение менее 2%. Насколько известно авторам, предложенная корреляционная зависимость публикуется впервые.

Характеристики теплообмена. Характеристики теплообмена при обтекании наножидкостью нагретого усеченного конуса зависят от объемной доли наночастиц ϕ , числа Пекле и типа наночастиц. Исследовано также влияние формы наночастиц.

На рис. 8 показаны изотермы вокруг конуса при различных числах Пекле. Верхние и нижние

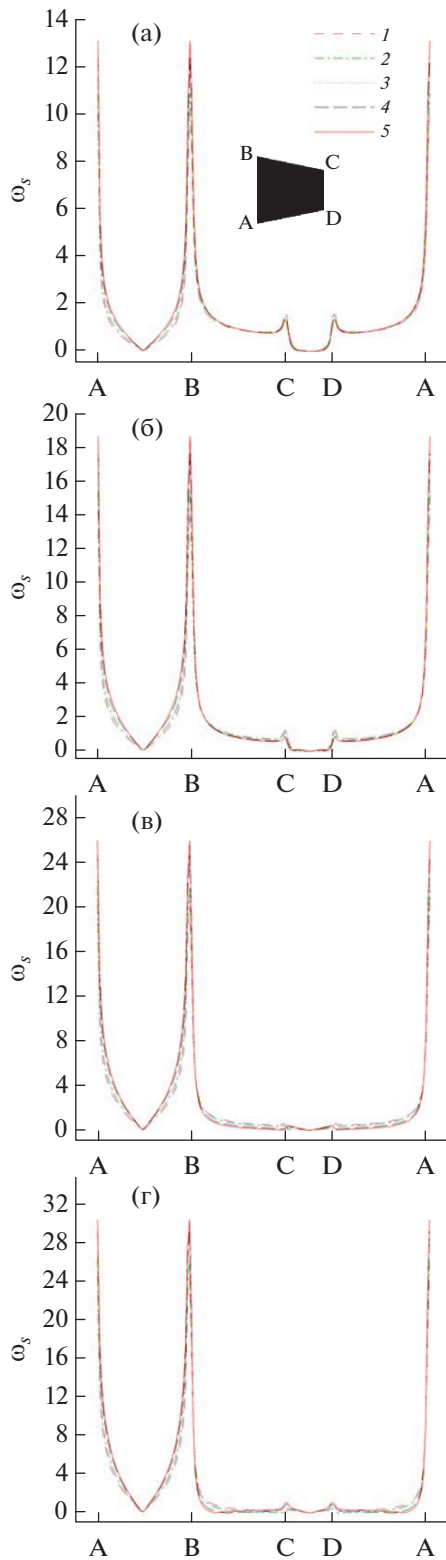


Рис. 5. Распределение пристеночной завихренности ω_s вдоль конуса для Cu–вода при различных долях наночастиц и Pe : (а) – $Pe = 25$, (б) – 50, (в) – 100, (г) – 150; 1 – $\phi = 0$, 2 – 0.02, 3 – 0.04, 4 – 0.06, 5 – 0.08.

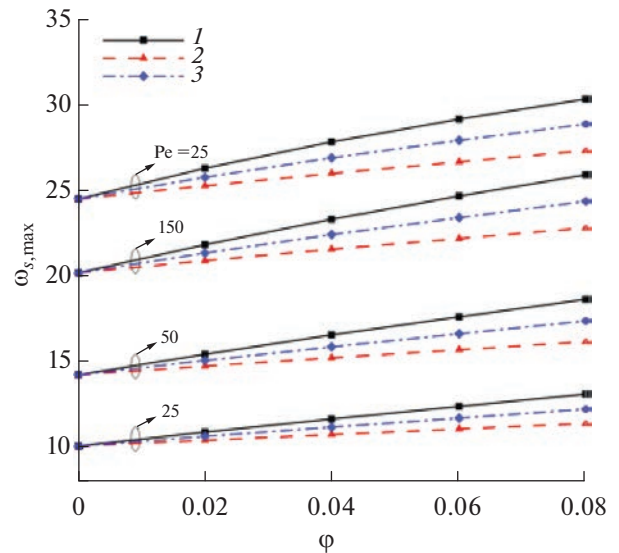


Рис. 6. Распределение максимальной поверхностной завихренности $\omega_{s,max}$ у передних кромок в зависимости от ϕ при различных Pe для разных наножидкостей: 1 – Cu–вода, 2 – Al_2O_3 –вода, 3 – CuO–вода.

половины графиков изображают изотермы чистой воды ($\phi = 0$) и наножидкости Cu–вода ($\phi = 0.08$) соответственно. Поскольку течение, рассматриваемое в данном исследовании, является ламинарным и установившимся при $25 \leq Pe \leq 150$, изотермы симметричны относительно оси. Наибольшее скопление изотерм наблюдается на передней кромке усеченного конуса. Это свидетельствует о более высоком градиенте температуры и, как следствие, о более интенсивном теплообмене. Кроме того, на поле температуры влияет число Пекле. При $Pe = 25$ (рис. 8а) изотермы более выражены, так как здесь преобладает проводимость. Однако с увеличением числа Пекле температурное поле затухает (рис. 8в, 8г), и изотермы располагаются плотнее по сравнению со случаем меньшего Pe . Добавление наночастиц вызывает сравнительно большее скопление изотерм, чем в чистой воде, и способствует повороту изотерм в сторону задней поверхности конуса, особенно при более высоких числах Пекле (рис. 8г).

На рис. 9 изображено изменение локального числа Нуссельта на гранях конуса при различных значениях Pe и ϕ при обтекании наножидкостью Cu–вода. Хорошо видно, что локальное число Нуссельта зависит от Pe . При увеличении от 25 до 150 значения Nu заметно увеличиваются. Изменение симметрично для верхней и нижней половин конуса. Также замечено, что из-за максимального скопления изотерм у передней грани конуса на этой грани наблюдаются максимальные значения Nu , меньше – на верхней и нижней поверхностях конуса и минимальные – на задней поверхности. Значения Nu резко возрастают на всех углах конуса, причем на передних углах боль-

Таблица 6. Коэффициенты уравнений (8)–(10)

Наножидкость	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>R</i> ²
	(8)			
Al ₂ O ₃ –вода	2.119	3.271	0.489	0.999
Cu–вода	2.225	7.474	0.477	0.998
CuO–вода	2.175	5.304	0.484	0.999
(9)				
Al ₂ O ₃ –вода	22.311	–33.898	–0.491	0.997
Cu–вода	20.95	–61.303	–0.477	0.994
CuO–вода	21.625	–48.97	–0.484	0.996
(10)				
Al ₂ O ₃ –вода	0.935	3.077	0.347	0.999
Cu–вода	0.967	3.474	0.34	0.999
CuO–вода	0.952	3.279	0.3447	0.998

ше, чем на задних. Локальные минимальные значения существуют в серединах передней и задней поверхностей. Увеличение объемной доли наночастиц приводит к увеличению значений *Nu*. Это происходит из-за роста теплопроводности наножидкости с увеличением ϕ .

Изменение среднего числа Нуссельта Nu_{av} в зависимости от объемной доли твердого вещества при различных числах Пекле представлено на рис. 10. Для всех исследованных наножидкостей среднее число Нуссельта увеличивается с одновременным увеличением как объемной доли наноча-

стиц, так и числа Пекле. Более того, наибольшая интенсивность теплообмена достигнута в случае наножидкости Cu–вода, а наножидкость CuO–вода имеет наименьшую. Фактически у Cu более высокое значение теплопроводности по сравнению с Al₂O₃ и CuO, что приводит к более высоким температурным градиентам и, следовательно, способствует улучшению теплообмена. Также из-за роста ϕ увеличивается разница в интенсивности теплообмена для различных наножидкостей. С использованием численных результатов на рис. 10 разработано соотношение для среднего числа Нуссельта

$$Nu_{av} = (A + B\phi)Pe^C, \quad (10)$$

константы *A*, *B* и *C* приведены в табл. 6. При анализе данных и сравнении с предложенной корреляцией (10) видно, что почти 76% точек данных показывают отклонение до 1%. Кроме того, коэффициенты детерминации *R*² попадают в диапазон от 0.998 до 0.999, а воспроизводят численные результаты с разницей менее 1.15, 2.07 и 1.79% для наножидкостей Al₂O₃–вода, Cu–вода и CuO–вода соответственно.

Изменение интенсивности теплообмена за счет добавления в чистую воду различных наночастиц с объемной долей $\phi = 0.08$ при различных значениях числа Пекле показано на рис. 11. Процент изменения теплообмена рассчитан по уравнению (6). Максимальное увеличение скорости теплопередачи наблюдается при $Pe = 25$ для Cu–вода с коэффициентом усиления 31.74%, а минимальная – при $Pe = 150$, для Al₂O₃–вода с коэффициентом усиления 26.14%. Влияние наличия наночастиц более выражено при низких *Pe*.

Для оценки влияния формы наночастиц на скорость теплообмена вокруг конуса рассмотрена только наножидкость Cu–вода, поскольку она

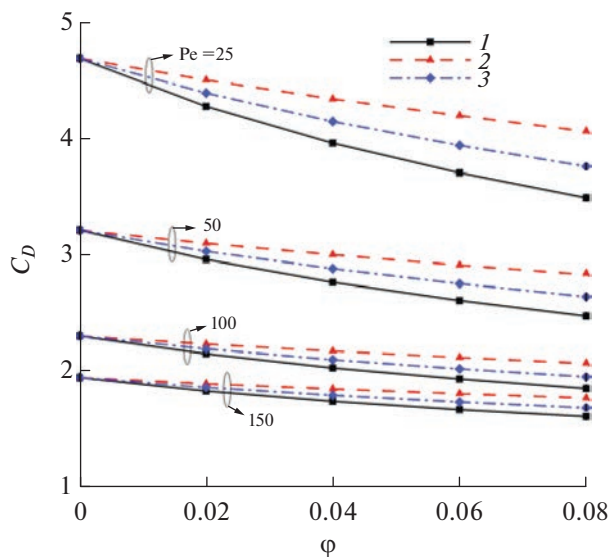
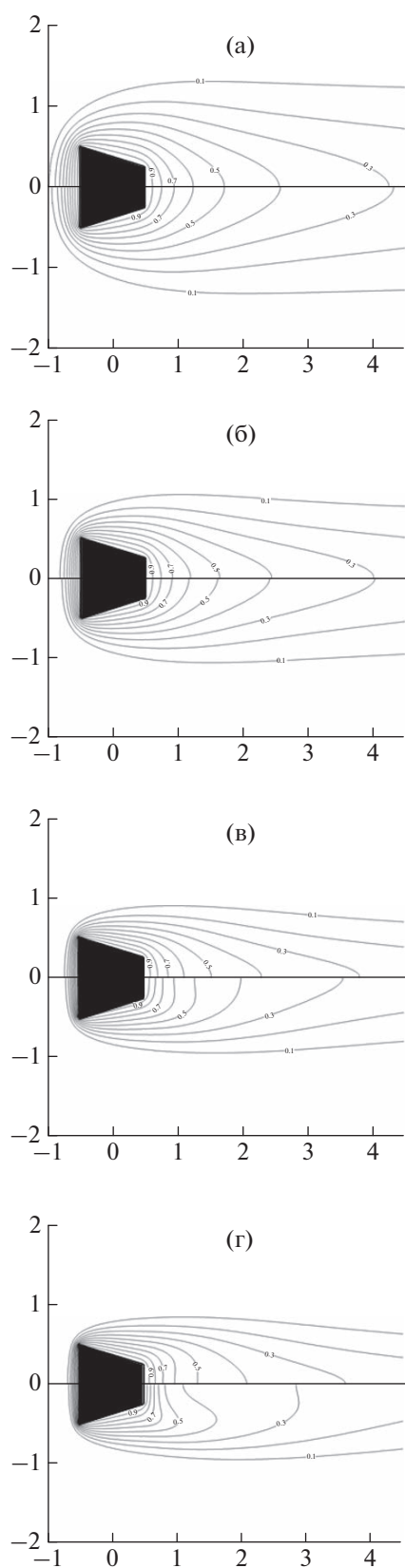


Рис. 7. Зависимости C_D от доли наночастиц при различных *Pe* для разных наножидкостей: 1 – Cu–вода, 2 – Al₂O₃–вода, 3 – CuO–вода.



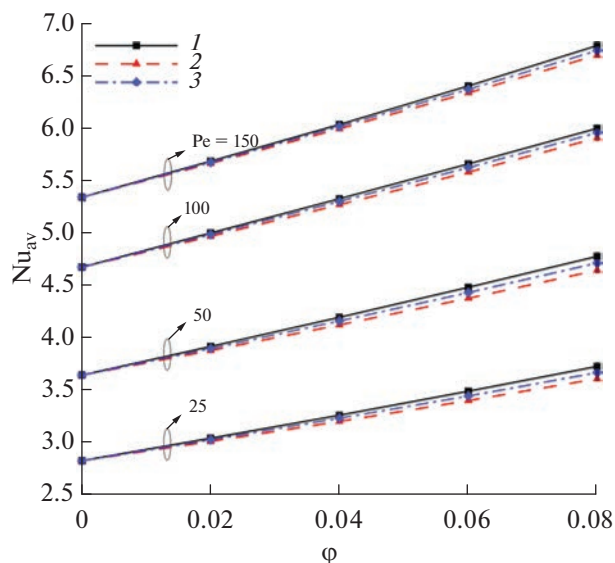


Рис. 10. Изменение Nu_{av} в зависимости от ϕ при различных Pe для разных наножидкостей: 1 – Cu–вода, 2 – Al_2O_3 –вода, 3 – CuO–вода.

гарантирует максимальную интенсификацию теплообмена и представляет большой интерес для инженерных приложений. Исследован случай при $Pe = 150$, дающий наибольшее число Нуссельта. В данных условиях изотермы вокруг конуса для различных форм наночастиц (пластинчатых $m = 5.7$, цилиндрических $m = 4.8$, “кирпич” $m = 3.7$ и сферических $m = 3$) при $\phi = 0.08$ показаны на рис. 12. Симметрия относительно оси отчетливо видна для всех перечисленных форм наночастиц.

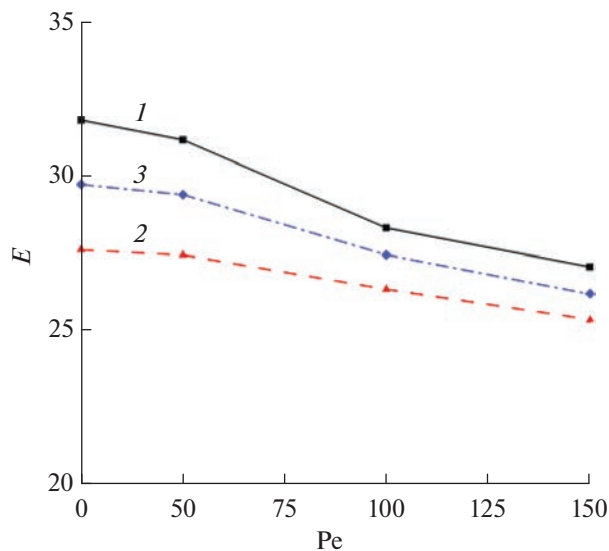


Рис. 11. Влияние типа наночастиц и числа Пекле на интенсификацию теплообмена: 1 – Cu–вода, 2 – Al_2O_3 –вода, 3 – CuO–вода.

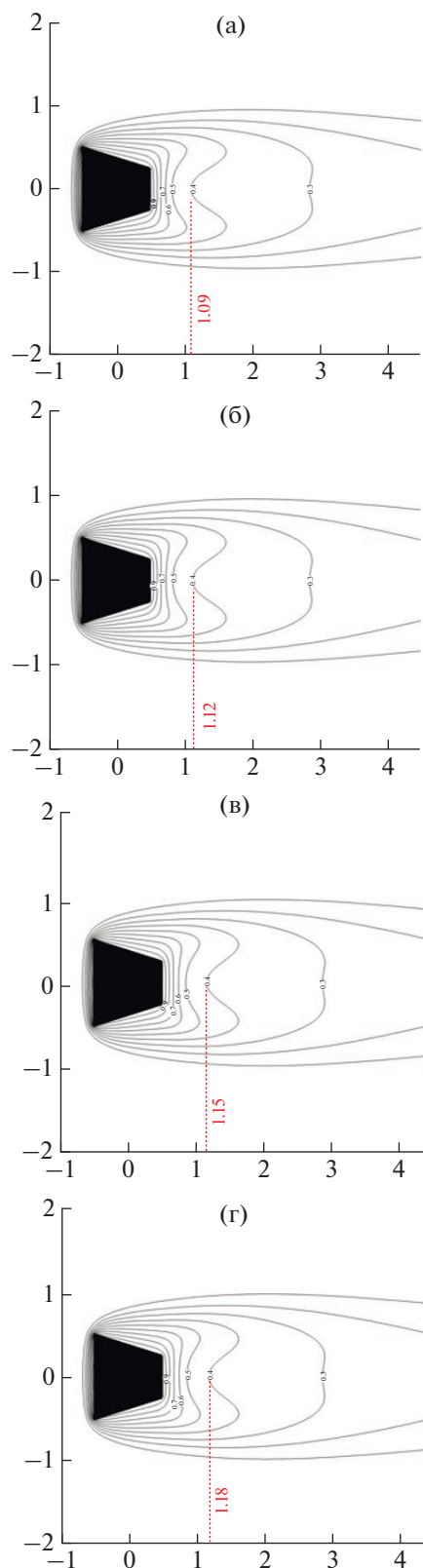


Рис. 12. Изотермы вынужденной конвекции для наножидкости Cu–вода вокруг конуса при $\phi = 0.08$ и $Pe = 150$ и разных форм наночастиц: (а) – сферическая, (б) – “кирпич”, (в) – цилиндрическая, (г) – пластинчатая; вертикальные линии – длины изотерм.

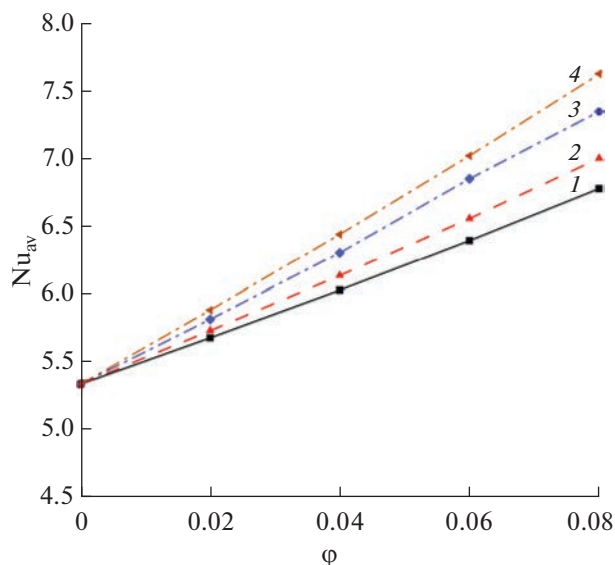


Рис. 13. Изменение Nu_{av} для наножидкости Cu-вода в зависимости от доли наночастиц при $Re = 150$ и разных форм наночастиц: 1 – $m = 3$, 2 – 3.7, 3 – 4.8, 4 – 5.7.

Самая высокая плотность изотерм, а следовательно, и самый интенсивный теплообмен, наблюдается для наночастиц пластинчатой формы ($m = 5.7$). Наибольший поворот изотерм в сторону задней поверхности конуса также отмечается для наночастиц пластинчатой формы. Этот результат подтверждается и формулой (7). Наночастицы пластинчатой формы имеют более высокую теплопроводность.

На рис. 13 показано изменение среднего числа Нуссельта в зависимости от объемной доли твердого вещества вдоль цилиндра при выбранных условиях. С увеличением ϕ от 0 до 0.08 влияние формы наночастиц становится более заметным. Кроме того, добавление наночастиц в виде пластинок ($m = 5.7$) приводит к самой высокой интенсивности теплообмена. Наименьшая интенсивность теплообмена получена для сферической формы наночастиц. Таким образом, можно сделать вывод, что форма наночастиц оказывает существенное влияние на интенсивность теплообмена при обтекании тел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние числа Пекле ($25 \leq Re \leq 150$) и объемной доли частиц ($0 \leq \phi \leq 0.08$) на характеристики течения и теплообмена при обтекании наножидкостью усеченного конуса исследовано в двумерном стационарном режиме с использованием различных наночастиц. Представлены картины линий тока, изотерм, графики изменений поверхностной завихренности, длин рециркуляции, коэффициента сопротивления, локального и среднего чисел Нуссельта. Разработаны корреляции для таких параметров, как Nu_{av} , C_D и $\omega_{s, max}$, в виде функций

от Re и ϕ . По результатам исследования можно сделать следующие выводы.

- Течение и теплообмен сильно зависят от числа Пекле и объемной доли твердого вещества.
- Значения длины следа, максимальной поверхностной завихренности и среднего числа Нуссельта при определенных Re и ϕ выше для Cu-вода, чем для CuO-вода и Al_2O_3 -вода.
- При фиксированном ϕ увеличение Re создаст более высокие градиенты скорости и температуры вокруг тела.
- Самый высокий коэффициент сопротивления получен для наножидкости Al_2O_3 -вода.
- Тип наночастиц является ключевым фактором в интенсификации теплообмена. А именно, добавление наночастиц Cu в жидкость обеспечивает увеличение интенсивности теплообмена на 31.74% при $Re = 25$ и $\phi = 0.08$.
- Наночастицы пластинчатой формы позволяют получить наиболее высокую интенсивность теплообмена по сравнению с другими исследованными формами.

Таким образом, выбор типа и формы наночастиц играет важную роль при оценке характеристик потока и теплообмена наножидкостей при свободной и комбинированной конвекции вокруг обтекаемых тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope S.B. Turbulent Flows. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2000. 771 p.
2. Wilcox D.C. Turbulence Modeling for CFD. 3rd ed. California: DCW Industries, 2006. 515 p.
3. Versteeg H.K., Malalasekera W. An Introduction to Computational Fluid Dynamics. The Finite Volume Method. 1st ed. England: Longman, 2007. 257 p.
4. Sagaut P. Large Eddy Simulation for Incompressible Flows: An Introduction. Springer, 2006. 556 p.
5. Igarashi T. Heat Transfer from a Square Prism to an Air Stream // Int. J. Heat Mass Transfer. 1985. V. 28. P. 175.
6. Lyn D.A., Einav S., Rodi W., Park J.H. A Laser-Doppler Velocimetry Study of Ensemble-averaged Characteristics of the Turbulent near Wake of a Square Cylinder // J. Fluid Mech. 1995. V. 304. P. 285.
7. Bouris D., Bergeles G. 2D LES of Vortex Shedding from a Square Cylinder // J. Wind Eng. Ind. Aerodyn. 1999. V. 80. P. 31.
8. Parnaudeau P., Carlier J., Heitz D., Lamballais E. Experimental and Numerical Studies of the Flow over a Circular Cylinder at Reynolds Number 3900 // Phys. Fluids. 2008. V. 20. 085101.
9. Breuer M., Bernsdorf J., Zeiser T., Durst F. Accurate Computations of the Laminar Flow Past Square Cylinder-based on Two Different Methods: Lattice-Boltzman and Finite-volume // Int. J. Heat Fluid Flow. 2000. V. 21. P. 186.
10. Darekar R.M., Sherwin S.J. Flow Past a Square-section Cylinder with a Wavy Stagnation Face // J. Fluid Mech. 2001. V. 426. P. 263.

11. Turki S., Abbassi H., Ben Nasrallah S. Effect of the Blockage Ratio on the Flow in a Channel with a Built-in Square cylinder // Comput. Mech. 2003. V. 33. P. 22.
12. Turki S., Abbassi H., Ben Nasrallah S. Two-dimensional Laminar Fluid Flow and Heat Transfer in a Channel with a Built-in Heated Square Cylinder // Int. J. Therm. Sci. 2003. V. 42. P. 1105.
13. Bouaziz M., Kessentini S., Turki S. Numerical Prediction of Flow and Heat Transfer of Power-law Fluids in a Planar channel with a Built-in Heated Square Cylinder // Int. J. Heat Mass Transfer. 2010. V. 53. P. 5420.
14. Liu M.S., Lin M.C.C., Huang I.T., Wang C.C. Enhancement of Thermal Conductivity with CuO for Nanofluids // Chem. Eng. Technol. 2006. V. 29. P. 72.
15. Dhiman A., Hasan M. Flow and Heat Transfer over a Trapezoidal Cylinder: Steady and Unsteady Regimes // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2013. V. 8. P. 433.
16. Dhiman A., Verma S., Ghosh R. Laminar Momentum and Heat Transfer in a Channel with a Built-in Tapered Trapezoidal Bluff Body // Heat Transfer-Asian Res. 2015. V. 44. P. 324.
17. Parveez M., Dhiman A., Rasool T. Transition to Periodic Unsteady and Effects of Prandtl and Richardson Numbers on the Flow Across a Confined Heated Trapezoidal Cylinder // J. Braz. Soc. Mech. Sci. 2015. V. 37. P. 1291.
18. Verma V.K., Dhiman A. A Comparative Study on Cross-buoyancy Mixed Convection around Expanded and Tapered Trapezoidal Bluff Bodies // Proc. P. I. Mech. Eng. E.-J. Pro. 2017. V. 231. P. 513.
19. Dhiman A., Ghosh R. Computer Simulation of Momentum and Heat Transfer Across an Expanded Trapezoidal Bluff Body // Int. J. Heat Mass. Transfer. 2013. V. 59. P. 338.
20. Parveez M., Dhiman A.K., Harmain G.A. Influence of Height Ratio on Flow and Heat Transfer around Trapezoidal Geometry (a Generic Sharp-edged Body) Covering Transition to Periodic Flow // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 124. P. 1285.
21. Parveez M., Dhiman A., Harmain G.A. Aiding Buoyancy Driven Flow and Heat Transfer Features of Converging and Diverging Trapezoidal Cylinders // Sādhanā. 2018. V. 43. P. 118.
22. Dhiman A., Ghosh R., Baranyi L. Hydrodynamic and Thermal Study of a Trapezoidal Cylinder Placed in Shear-thinning and Shear-thickening Non-Newtonian Liquid Flows // Int. J. Mech. Sci. 2019. V. 157–158. P. 304.
23. Venugopal A., Agrawal A., Prabhu S.V. Influence of Blockage and Upstream Disturbances on the Performance of a Vortex Flowmeter with a Trapezoidal Bluff Body // Measurement. 2010. V. 43. P. 603.
24. Bouakkaz R., Salhi F., Khelli Y., Quazzazi M., Talbi K. Unconfined Laminar Nanofluid Flow and Heat Transfer around a Rotating Circular Cylinder in the Steady Regime // Arch. Thermodyn. 2017. V. 38. № 2. P. 3.
25. Brinkman H.C. The Viscosity of Concentrated Suspensions and Solutions // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 571.
26. Etminan-Farooji V., Ebrahimi-Bajestan E., Niazmand H., Wongwises S. Unconfined Laminar Nanofluid Flow and Heat Transfer around a Square Cylinder // Int. J. Heat Mass Transfer. 2012. V. 55. P. 1475.
27. Bouazizi L., Turki S. Numerical Investigation of CuO–Water Nanofluid Flow and Heat Transfer Across a Heated Square Cylinder // Int. J. Fluid Mach. Systems. 2016. V. 9. № 4. P. 382.
28. Rajendra S., Dhinakaran R.S. Study of Heat Transfer from a Square Cylinder Utilizing Nanofluids with Multiphase Modeling Approach // Materials Today: Proc. 4. 2017. P. 10069.
29. Sarkar S., Ganguly S., Biswas G. Mixed Convective Heat Transfer of Nanofluids Past a Circular Cylinder in Cross Flow in Unsteady Regime // Int. J. Heat Mass Transfer. 2012. V. 55. № 17–18. P. 4783.
30. Sarkar S., Suvankar G., Dalal A. Buoyancy Driven Flow and Heat Transfer of Nanofluids Past a Square Cylinder in a Vertically Upward Flow // Int. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 59. P. 433.
31. Sivakumar P., Bharti R.P., Chhabra R.P. Steady Flow of Power-law Fluids Across an Unconfined Elliptical Cylinder // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62(6). P. 1682.
32. Dennis S.C.R., Young P.J.S. Steady Flow Past an Elliptic Cylinder Inclined to the Stream // J. Eng. Math. 2003. V. 47(2). P. 101.
33. Selvakumar R.D., Dhinakaran S. Forced Convective Heat Transfer of Nanofluids around a Circular Bluff Body with the Effects of Slip Velocity Using a Multiphase Mixture Model // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 106. P. 816.
34. Selvakumar R.D., Dhinakaran S. Heat Transfer and Particle Migration in Nanofluid Flow around a Circular Bluff Body Using a Two-way Coupled Eulerian-Lagrangian Approach // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 115. P. 282.
35. Valipour M.S., Ghadi A.Z. Numerical Investigation of Fluid and Heat Transfer around a Solid Circular Cylinder Utilizing Nanofluid // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2011. V. 38(9). P. 1296.
36. Xuan Y., Roetzel W. Conceptions for Heat Transfer Correlation of Nanofluids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2000. V. 43(19). P. 3701.
37. Duangthongsuk W., Wongwises S. Measurement of Temperature-dependent Thermal Conductivity and Viscosity of TiO₂–water Nanofluids // Exp. Thermal Fluid Sci. 2009. V. 33(4). P. 706.
38. Pak B.C., Cho Y.I. Hydrodynamic and Heat Transfer Study of Dispersed Fluids with Submicron Metallic Oxide Particles // Exp. Heat Transfer. 1998. V. 11(2). P. 151.
39. Xuan Y., Li Q. Investigation on Convective Heat Transfer and Flow Features of Nanofluids // J. Heat Transfer. 2003. V. 125(1). P. 151.
40. Brinkman H.C. The Viscosity of Concentrated Suspensions and Solutions // J. Chem. Phys. 1952. V. 20(4). P. 571.
41. Sheikholeslami M., Sadoughi M.K. Mesoscopic Method for MHD Nanofluid Flow Inside a Porous Cavity Considering Various Shapes of Nanoparticles // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 113. P. 106.
42. Timofeeva E.V., Routbort J.L., Singh D. Particle Shape Effects on Thermophysical Properties of Alumina Nanofluids // J. Appl. Phys. 2009. V. 106(1). 014304.
43. Fluent 6.3 User's Guide. Lebanon, New Hampshire: Fluent Inc., 2006.
44. Sohankar A., Norberg C., Davidson L. Low-Reynolds-number Flow around a Square Cylinder at Incidence: Study of Blockage, Onset of Vortex Shedding and Outlet Boundary Condition // Int. J. Numer. Methods Fluids. 1998. V. 26(1). P. 39.
45. Paliwal B., Sharma A., Chhabra R.P., Eswaran V. Power Law Fluid Flow Past a Square Cylinder: Momentum and Heat Transfer Characteristics // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. № 23–24. P. 5315.
46. Gambit User's Guide. Lebanon, New Hampshire: Fluent Inc., 2006.

УДК 523.6

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАНДАРТНЫХ ТРАЕКТОРИЙ КОСМИЧЕСКИХ ТЕЛ, ВТОРГНУВШИХСЯ В АТМОСФЕРУ ЗЕМЛИ

© 2023 г. Н. Г. Сызранова*, В. А. Андрущенко**

Институт автоматизации проектирования РАН, Москва, Россия

*E-mail: nina-syzranova@ya.ru

**E-mail: andrusvictor@ya.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.

После доработки 10.06.2022 г.

Принята к публикации 17.06.2022 г.

Исследуется взаимодействие метеороидов с атмосферой Земли. На основе физической теории метеоров построена математическая модель траекторий небесных тел, вторгнувшихся в атмосферу Земли. Эта модель рассматривает редко наблюдаемые случаи смены режима нисходящего движения метеорных тел на восходящий с возможным возвращением их обратно в космическое пространство. Определены кинематические условия и физические характеристики, которым должны удовлетворять данные тела для реализации такого их неординарного поведения.

DOI: 10.31857/S0040364423020175

ВВЕДЕНИЕ

Все, что связано с исследованием перемещений малых тел Солнечной системы в околоземном пространстве, с их проникновением в атмосферу нашей планеты и столкновением с ней, является не только одной из проблем космогонии — вопросом о происхождении и функционировании нашей планетной системы, но и жизненно важной проблемой для человечества. Причем реальную опасность для населения нашей планеты представляют даже небольшие по космическим меркам объекты размером ~50–100 м (предполагаемый размер тела, вызвавшего Тунгусскую катастрофу 1908 г., составляет ~50 м).

Отметим некоторые аспекты проблемы астероидно-кометной опасности, редко упоминаемые в научных публикациях по причине их уникальности. Это, во-первых, случаи сквозных пролетных траекторий небесных тел. Так, например, 10 августа 1972 г. был зарегистрирован пролет сквозь атмосферу яркого болида, выявленный не только спутниками американских ВВС [1], но и наблюдаемый большим числом свидетелей с Земли. Эксперты отметили необычно длинный путь болида в атмосфере ~1500 км. Очевидцы даже слышали громовые звуки, что указывало на небольшую высоту движения объекта. Объект, вероятно, должен был упасть на Землю, однако этого не произошло. Причина, по-видимому, в том, что тело летело под малым углом к земной поверхности и, “отрикошетив” от слоев атмосферы, вернулось назад в космическое пространство [2]. Именно поэтому даже при проявлении некото-

рых эффектов как бы от падения, а на самом деле от воздействия ударных волн воздушного “взрыва” фрагментов метеороидов, поисковые экспедиции зачастую не обнаруживают на земной поверхности ни ударных кратеров, ни выпавшего метеоритного вещества. После события 1972 г. в научной литературе было еще несколько сообщений о сквозных траекториях небесных тел. Обзор таких траекторий приводится в работе [3].

В данной работе с помощью вычислительного эксперимента на основе физической теории метеоров исследованы подобные траектории полета крупных метеороидов в атмосфере Земли, отличающиеся от стандартных траекторий “звездапада”. При этом рассматривается проблема разрушения метеорных тел под действием тепловых и силовых нагрузок в атмосфере. Показано, что в некоторых случаях вторжение космических тел в атмосферу не обязательно завершается их падением на Землю, а при малых значениях углов входа в атмосферу они могут пролететь несколько тысяч километров сквозь нее и вновь уйти в космическое пространство, что объясняется кривизной земной поверхности (кривая 1 на рис. 1). Анализируются также сложные траектории полета метеорных тел с чередованием стадий нисходяще-восходящего движения (кривая 2 на рис. 1).

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассматривается модель, описывающая движение метеороида в атмосфере Земли. Одним из важных аспектов этой модели является определе-

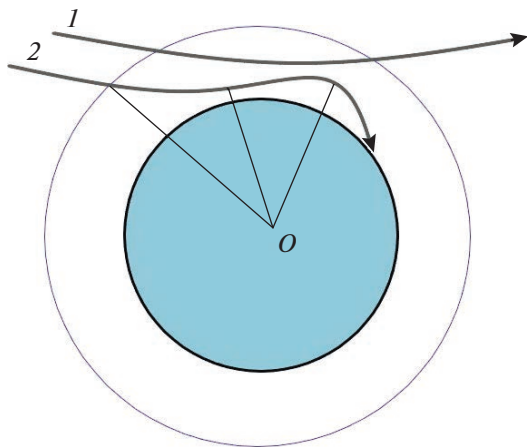


Рис. 1. Нестандартные траектории полета небесных тел: 1 – пролетная траектория, 2 – траектория с чередованием нисходящего и восходящего режимов движения.

ние закона движения центра массы метеороида, другим – исследование параметров обтекания тела с учетом эффектов теплопередачи и механического разрушения. Изменения скорости метеороида V , массы M , угла наклона вектора скорости к горизонту θ описываются уравнениями физической теории метеоров:

$$\begin{aligned} M \frac{dV}{dt} &= Mg \sin \theta - C_D S \frac{\rho V^2}{2} - fV \frac{dM}{dt}, \\ MV \frac{d\theta}{dt} &= Mg \cos \theta - \frac{MV^2 \cos \theta}{R_E + z} - C_N S \frac{\rho V^2}{2}, \\ H_{\text{eff}} \frac{dM}{dt} &= -C_H S \frac{\rho V^3}{2}, \\ \frac{dz}{dt} &= -V \sin \theta, \\ \frac{dL}{dt} &= V \cos \theta. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь C_D , C_N , C_H – коэффициенты лобового сопротивления, подъемной силы, теплопередачи к поверхности тела соответственно; f – коэффициент реактивной отдачи ($-1 \leq f \leq 1$); S – площадь поперечного сечения тела; R_E – радиус Земли; L , t – дальность и время полета; H_{eff} – эффективная энтальпия испарения материала метеороида; z – высота положения метеорного тела над поверхностью Земли. Реактивной силой в уравнении (1) можно пренебречь, если эффективная энтальпия разрушения метеороида $H_{\text{eff}} \geq 4.2$ кДж/г [4], как, например, для метеороидов, имеющих хондритовую структуру $H_{\text{eff}} = 8$ кДж/г.

Изменение плотности воздуха ρ с высотой z задается формулой

$$\rho = \rho_0 \exp(-z/h),$$

где ρ_0 – плотность атмосферы при $z = 0$, h – характерная шкала высоты. В атмосфере Земли для высот $z < 120$ км среднее значение $h = 7$ км.

Площадь миделева сечения S в общем случае величина переменная, так как масса метеорного тела меняется с высотой:

$$\frac{S_e}{S} = \left(\frac{M_e}{M} \right)^\mu.$$

Здесь и далее индекс e соответствует параметрам входа тела в атмосферу. Параметр μ характеризует влияние изменения формы тела из-за уноса массы. При $\mu = 2/3$ унос происходит равномерно по всей поверхности и коэффициент формы тела сохраняется. Необходимым условием для этого является быстрое и беспорядочное вращение метеорного тела, обеспечивающее равномерный унос массы со всей поверхности. В другом предельном случае – ориентированного движения без вращения – максимальный нагрев и, следовательно, унос массы приходится на окрестность критической точки тела. Этот случай эквивалентен допущению о постоянстве миделева сечения, т.е. $S = \text{const}$, $\mu = 0$.

Для расчета движения метеороидов в нижних слоях атмосферы необходимо учитывать изменение массы тела. В высокотемпературном газовом потоке имеют место два механизма передачи тепла от газа к поверхности тела: конвективная теплопередача и перенос тепла излучением. Формулы для расчета тепловых потоков приводятся в работе [5].

Статистика падений метеороидов показывает, что большинство из них падало на Землю раздробленными кусками, поэтому расчет уноса массы требует учета процесса их дробления. Космическое тело может распасться на несколько крупных фрагментов, которые летят затем автономно, или раздробиться на облако мелких осколков, объединенных общей ударной волной и летящих как единое целое. Это облако обычно быстро расширяется и тормозится во время полета, вызывая яркую вспышку излучения. При разрушении крупного метеорного тела могут реализовываться одновременно оба сценария фрагментации.

В настоящей работе процесс фрагментации метеороида рассматривается в рамках модели прогрессивного дробления с учетом влияния масштабного фактора на предел прочности объекта. Используется статистическая теория прочности [6], когда считается, что фрагментация происходит по дефектам и трещинам, которые присущи таким структурно неоднородным телам, как метеороиды. В результате фрагментация представляется как процесс последовательного устранения дефектов при возрастании силовой нагрузки путем разрушения тела по этим дефектам. Появляющиеся таким образом фрагменты обладают большей прочностью, чем исходное тело. В связи с этим процесс фрагментации завершается, как

только скоростной напор начинает убывать. Подробно эта модель представлена в работах [5, 7].

Задача по движению дробящегося метеорного тела решается в три этапа. На первом этапе рассматривается движение единого тела от высоты входа в атмосферу до высоты начала дробления, на втором — движение роя фрагментов от высоты начала дробления до высоты максимального скоростного напора. На третьем этапе, когда процесс дробления уже завершен, считается, что фрагменты движутся независимо, и рассматривается движение одного фрагмента, поскольку принимается, что все образовавшиеся обломки одинакового размера.

В этом случае прочность фрагмента записывается в виде

$$\sigma_f^* = \sigma_e (M_e / M_f)^\alpha, \quad (2)$$

где $\sigma_e, \sigma_f^*, M_e, M_f$ — предел прочности и масса метеороида при входе в атмосферу и для фрагмента; α — показатель, характеризующий степень неоднородности разрушающегося материала [6, 7] (чем неоднороднее материал, тем больше его значение). Следует отметить, что при $\alpha \rightarrow 0$ метеороид разрушается на мельчайшие фрагменты, которые движутся в гидродинамическом режиме, как большая масса раздробленного тела, что описывается, например, моделью [8]. При больших значениях α фрагментации не происходит и тело движется как единое целое. Значение параметра α для каменных метеороидов, как правило, находится в пределах 0.1–0.5 [9].

Поведение небесного тела зависит от соотношения его прочностных характеристик (на сжатие, растяжение, сдвиг) и величины скоростного напора, которая монотонно увеличивается до максимального значения с уменьшением высоты полета.

Условие начала разрушения болида в атмосфере таково:

$$\rho_* V_*^2 = \sigma^*, \quad (3)$$

где слева величина скоростного напора, а σ^* — одна из прочностных характеристик материала метеороида. Параметры со звездочкой относятся к моменту начала дробления. Если соотношение (3) не выполняется на траектории, то небесное тело проходит атмосферу без дробления, как единое тело.

Высота начала дробления z_* с учетом $\rho = \rho_0 \exp(-z/h)$, определяется как

$$z_* = h \ln \left(\rho_* V_*^2 / \sigma^* \right). \quad (4)$$

Если рассматривать модель прогрессивного дробления, то, начиная с этой высоты, вместо единого тела падает уже рой дробящихся осколков со все увеличивающимся количеством N , прочность которых зависит от их массы M_f по закону (2).

При предположении, что образовавшиеся фрагменты — сферы одинаковой массой M_f ($M_f = M/N$), по уравнениям (2)–(4) можно найти их количество в зависимости от текущих величин скоростного напора и суммарной массы всех фрагментов:

$$N = \frac{M}{M_*} \left(\frac{\rho V^2}{\rho_* V_*^2} \right)^{1/\alpha} = \frac{M}{M_*} \left(\frac{\rho V^2}{\sigma^*} \right)^{1/\alpha}.$$

Если рассматривать движение роя осколков, то эффективная площадь мишени этого роя зависит от числа образовавшихся кусков. Если считать, что образующиеся куски одинаковой массы не перекрываются, то получится следующая формула для определения эффективной площади мишени роя осколков:

$$S = S_* \frac{M}{M_*} \left(\frac{\rho V^2}{\rho_* V_*^2} \right)^{1/(3\alpha)}. \quad (5)$$

Согласно этой модели, начиная с высоты z_* движется рой раздробленных осколков, окруженный общей ударной волной, с прогрессивно увеличивающимся числом фрагментов. Если исследовать баллистику роя осколков, то можно использовать уравнения движения как для единого тела, но с переменной площадью мишени, определяемой по формуле (5).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим, как проходит движение крупного каменного метеороида массой $M = 10^9$ кг и плотностью $\rho_b = 3 \times 10^3$ кг/м³, вторгнувшегося в атмосферу на высоте $z_e = 100$ км со скоростью $V_e = 30$ км/с, при разных углах входа в нее θ_e . Считается, что тело имеет идеальную шаровую форму, т.е. $C_D = 1$, $C_N = 0$.

Если рассматривать задачу в приближении единого тела без учета абляции и фрагментации, то данные, приведенные на рис. 2, показывают, как меняется высота полета метеороида в зависимости от времени для различных углов его входа в атмосферу. Траектории полета существенно зависят от параметра θ_e . Из приведенных результатов видно, что при $\theta_e > 9^\circ$ метеороид с такими параметрами упадет на Землю, а при $\theta_e \leq 9^\circ$, начиная с определенной высоты, его траектория становится восходящей. При $\theta_e \leq 9^\circ$ угол наклона траектории с течением времени меняет знак и заключительный ее участок становится восходящим. Такие траектории назовем пролетными (см. кривая 1 на рис. 1). Чем меньше величина этого параметра, тем раньше изменяется знак, так, для $\theta_e = 5^\circ, 7^\circ, 9^\circ$ пе-

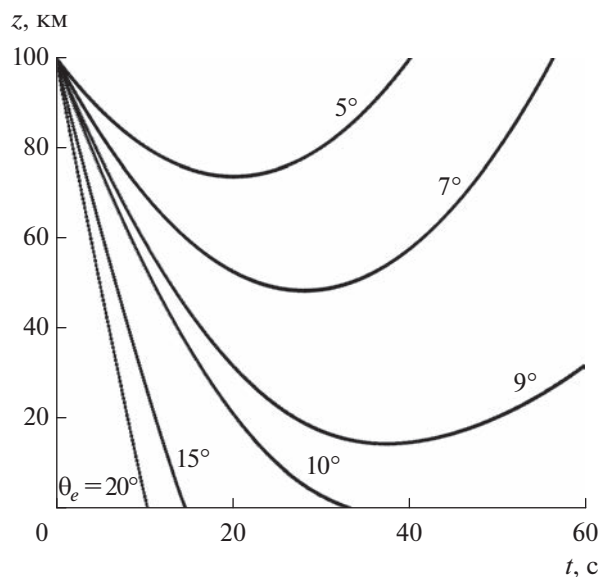


Рис. 2. Зависимости высоты полета z от времени полета t при разных углах входа в атмосферу θ_e .

переход к восходящей ветви траектории реализуется при значениях времени $t = 20, 30, 40$ с соответственно. При начальных углах входа в атмосферу $\theta_e > 10^\circ$ происходит “жесткое” столкновение метеороидов с земной поверхностью под достаточно большим углом, которое может привести к трагическим последствиям для окружающей среды, инфраструктуры и населения в зависимости от скорости падения.

В случаях пролетных траекторий при малых углах входа в атмосферу ($\theta_e = 5^\circ - 7^\circ$) метеорные тела вообще не входят в плотные слои атмосферы, а пронизывают верхние слои атмосферы в режиме свободномолекулярного обтекания, не испытывая при этом практически никакого сопротивления и, как показывают расчеты, не теряя своей скорости, т.е. для рассматриваемого тела при углах входа $\theta_e \leq 7^\circ$ анализировать траекторию движения можно в рамках модели единого тела. Критическое значение угла входа для модели единого тела $\theta_e = 9^\circ$, при котором траектории становятся пролетными, подтверждается также оценками, приведенными в работе [10].

Однако если учитывать эффекты абляции поверхности и фрагментацию метеороида, то результаты по определению критического угла входа тела в атмосферу получаются иными. Пусть рассматриваемое тело, входящее в атмосферу под углом 9° , имеет критическое значение прочностного параметра $\sigma^* = 10^5 \text{ Н/м}^2$, тогда его фрагментация, согласно (4), начинается на высоте 67.4 км, а при значении степени неоднородности материала $\alpha = 0.25$ максимальное число образующихся

фрагментов составляет $N \sim 7.9 \times 10^5$. В случае более прочного метеороида ($\sigma^* = 10^7 \text{ Н/м}^2$) фрагментация начинается на высоте 35.3 км и при том же значении параметра α максимальное число фрагментов $N = 126$. На рис. 3 показано, как меняется высота полета z во времени t при данных значениях прочностного параметра σ^* и учете абляционных потерь массы метеороида.

Также на рис. 3 представлена зависимость высоты полета от времени (кривая 3), полученная без учета фрагментации тела, но с учетом уноса массы под действием тепловых потоков. Все три траектории не являются пролетными, т.е. в этих случаях при $\theta_e = 9^\circ$ происходит падение небесного тела на земную поверхность. Заметим, что в приближении модели единого тела с учетом абляции режим движения тела временно переходит с нисходящей на восходящую стадию полета (кривая 3), но существенное торможение тела в плотных слоях атмосферы делает траекторию снова нисходящей. При этом дальности полета метеороида L вдоль земной поверхности, рассчитываемые от проекции на нее точки входа тела в атмосферу до точки падения фрагментов для вариантов расчета, представленных на рис. 3, достаточно большие (~ 1000 км).

На рис. 4 приведены результаты расчетов высоты полета метеороида в зависимости от времени при угле входа метеороида $\theta_e = 8^\circ$ и значении прочностного параметра $\sigma^* = 10^6 \text{ Н/м}^2$. Результаты получены для двух значений показателя неоднородности материала метеороида $\alpha = 0.5, 0.25$. На

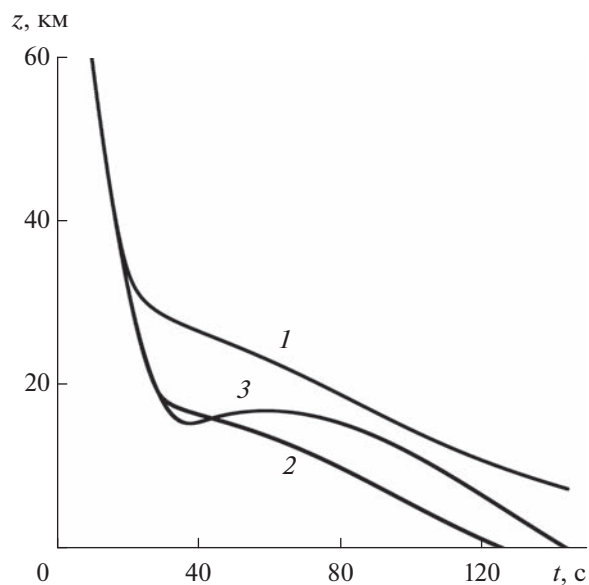


Рис. 3. Зависимости высоты полета z от времени t для угла входа в атмосферу $\theta_e = 9^\circ$: 1 – $\sigma^* = 10^5 \text{ Н/м}^2$, 2 – 10^7 , 3 – без учета фрагментации.

рис. 4а приводится также траектория для нефрагментирующегося метеороида, но с учетом абляции его поверхности (кривая 1). Если число фрагментов относительно невелико (для $\alpha = 0.5$, $N = 70$) или вообще не происходит дробления тела, то траектории получаются пролетными. При $\alpha = 0.25$ число образовавшихся фрагментов достигает величины 2.3×10^3 , в итоге получается траектория с чередованием нисходяще-восходящих стадий полета и происходит падение обломков на земную поверхность. Количество образующихся фрагментов, связанное со структурной неоднородностью тела, существенно влияет на его баллистику.

Как показывают результаты расчетов, для тел меньших размеров, чем рассматриваемые выше метеороиды, пролетный режим движения реализуется при меньших значениях угла входа в атмосферу. Кроме того, неправильная геометрическая форма может оказывать значительное влияние на траекторию движения метеороида, т.е. его траектория будет искривляться вверх или вниз в зависимости от знака коэффициента аэродинамического качества.

В работе [11] рассмотрены еще несколько причин изменений направления полета небесных тел. Так, быстро вращающиеся тела могут двигаться по искривленным траекториям из-за эффекта Магнуса: вращение метеороида в набегающем потоке создает дополнительную силу, при этом ось вращения тела описывает конус, подобно вращающемуся волчку.

Интересные конфигурации траекторий могут возникнуть в случаях, если скорость входа метеорного тела в атмосферу Земли имеет существенно меньшие значения, чем рассмотренная выше. В таких случаях даже при малых углах входа θ_e (когда реализуются пролетные траектории при больших скоростях) тело может долететь до плотных слоев атмосферы, затем изменить режим движения на восходящий, а потом затормозиться до скорости, меньшей второй космической, и в итоге все-таки упасть на Землю. Пример расчета такого движения при начальной скорости $V_e = 12.8$ км/с и угле входа в атмосферу $\theta_e = 7.2^\circ$ для метеорного тела массой $M = 4 \times 10^5$ т представлен на рис. 5. Кривая 1 соответствует прочному метеороиду, который движется в атмосфере без фрагментации. Дальность полета метеороида L вдоль земной поверхности в этом случае составляет 3369 км, а время полета ~ 400 с. Кривая 2 соответствует критическому значению прочностного параметра, при котором начинается процесс фрагментации, $\sigma^* = 10^7$ Н/м² и значению параметра неоднородности материала тела $\alpha = 0.25$. При этом также наблюдается восходяще-нисходящий режим движения тела, а при $\sigma^* = 10^6$ Н/м² (кривая 3) реализуется обычная траектория “звздопада”. В этом слу-

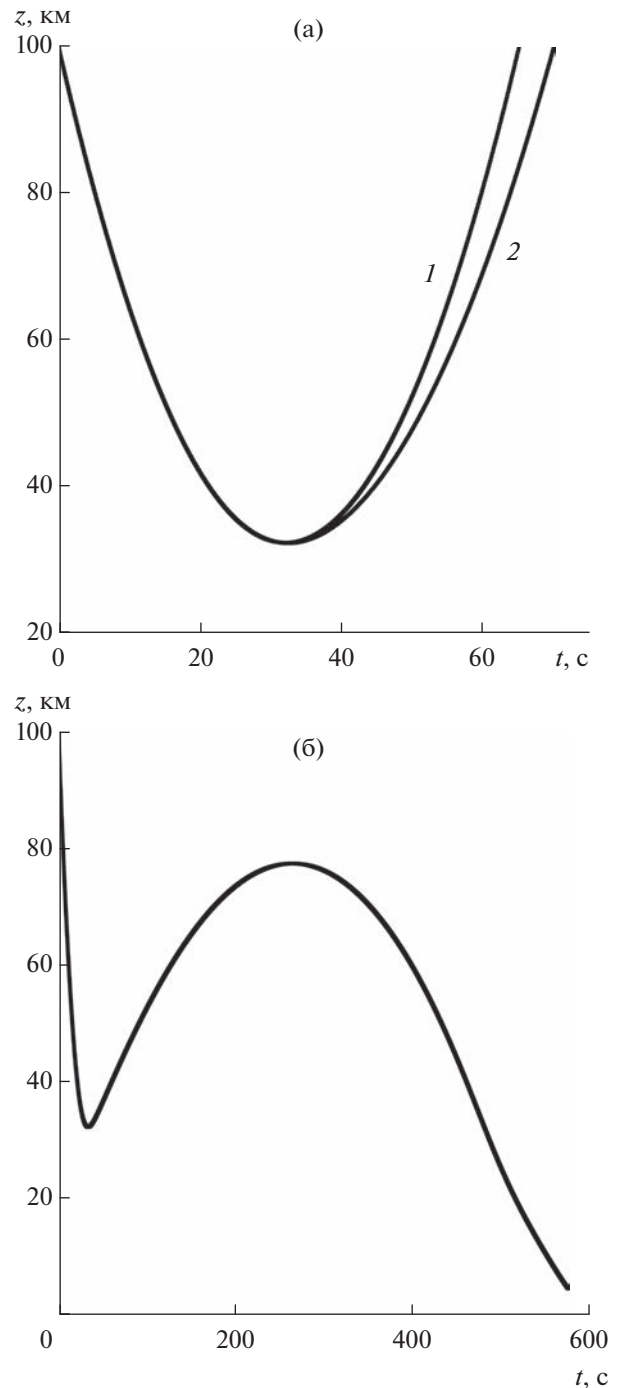


Рис. 4. Зависимости высоты полета z от времени t для угла входа тела в атмосферу $\theta_e = 8^\circ$ и при $\sigma^* = 10^6$ Н/м²: (а) 1 – без учета фрагментации, 2 – с учетом фрагментации, $\alpha = 0.5$; (б) – с учетом фрагментации, $\alpha = 0.25$.

чае у менее прочного метеороида образуется большее количество фрагментов, чем при $\sigma^* = 10^7$ Н/м², и они быстрее тормозятся в атмосфере.

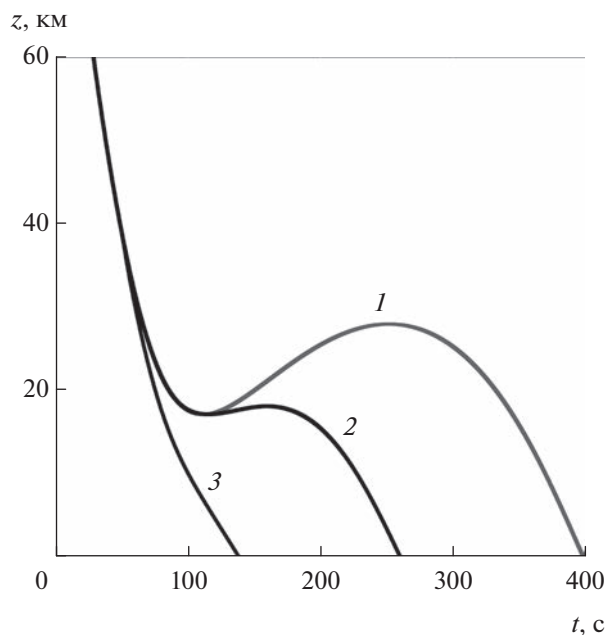


Рис. 5. Зависимость высоты полета z от времени t тела массой $M = 4 \times 10^5$ т при $V_e = 12.8$ км/с и $\theta_e = 7.2^\circ$: 1 – без учета фрагментации; с учетом фрагментации: 2 – $\sigma^* = 10^7$ Н/м², 3 – 10^6 .

Таким образом, результаты расчетов показывают, что режим движения метеороида зависит от многих факторов: его размера, скорости, прочностных характеристик и углов входа в атмосферу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе уравнений физической теории метеоров проведено математическое моделирование движения и разрушения крупных небесных тел в атмосфере Земли. В ходе численного эксперимента определены некоторые физические характеристики, которым должны удовлетворять метеороиды, чтобы в некоторый момент времени их режим движения сменился с нисходящего на восходящий в атмосфере. При этом учитывались

абляция поверхности и механическая фрагментация метеороидов под действием тепловых и силовых нагрузок. Выявлен определяющий критерий, при котором для метеороидов реализуются траектории без столкновения с Землей. Им оказалась величина угла входа в атмосферу. Движение тела под углами, меньшими критического значения, позволяет объяснить ранее непонятные результаты поисков в “предполагаемом месте падения”: отсутствие следов ударного кратера и каких-либо материальных остатков метеоритного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gordon E., Bartky C.D., Li F., Wager J.F. Dynamics of a Large Meteor // AIAA Paper 75-14. 1975.
2. Cepelch Z. Earth-grazing Daylight Fireball of August 10, 1972 // Astron. Astrophys. 1994. V. 283. P. 287.
3. Shober P.M., Jansen-Sturgeon T., Sansom E.K. et al. Where Did They Come From, Where Did They Go: Grazing Fireballs // Astron. J. 2020. V. 159. P. 191.
4. Коробейников В.П. Моделирование вторжения космических тел. В кн.: Принципы математического моделирования. Владивосток: Дальнаука, 1996. С. 116.
5. Сызранова Н.Г., Андрущенко В.А. Моделирование движения и разрушения болидов в атмосфере Земли // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 328.
6. Weibull W. A Statistical Theory of the Strength of Materials // Proc. Roy Swedish Inst. Eng. Res. 1939. № 151. P. 1.
7. Тирский Г.А., Ханукаева Д.Ю. Баллистика дробящегося метеороида с учетом уноса массы в неизо-термической атмосфере // Космич. исслед. 2008. Т. 46. № 2. С. 122.
8. Григорян С.С. О движении и разрушении метеоритов в атмосфере планет // Космич. исслед. 1979. Т. 17. № 6. С. 875.
9. Svetsov V.V., Nemtchinov E.V., Teterev A.V. Disintegration of Large Meteoroids in Earth's Atmosphere: Theoretical Models // Icarus. 1995. V. 116. P. 131.
10. Мурзинов И.В. Проблема века: куда улетел Тунгусский метеорит // Космонавтика и ракетостроение. 2015. № 4(83). С. 65.
11. Астапович И.С. Метеорные явления в атмосфере Земли. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1958. 634 с.

КИПЕНИЕ ДВУХФАЗНОГО ПОТОКА НАНОЖИДКОСТИ В МИНИ- И МИКРОКАНАЛАХ

© 2023 г. М. Kabir^{1, *, **}, J. Downer², E. Preller², C. Tarau³, B. Yang⁴, J. Xu²

¹Kazuo Inamori School of Engineering, Alfred University, NY, USA

²Center for Advanced Manufacturing in Space Technology & Applied Research,
University of the District of Columbia, Washington D.C., USA

³Advanced Cooling Technologies, Inc. Lancaster, PA, USA

⁴Department of Mechanical Engineering, University of Maryland, College Park, MD, USA

*E-mail: Kabir.Mehdi@gmail.com

**E-mail: Kabir@alfred.edu

Поступил в редакцию 25.01.2020 г.

После доработки 10.11.2021 г.

Принят к публикации 15.02.2022 г.

Эффекты течения однофазной наножидкости в мини- и микроканалах исследовались как экспериментально, так и численно в литературе в течение последнего десятилетия. Почти все исследования показывают аналогичную тенденцию, согласно которой взаимодействие однофазных наножидкостей с мини- и микроканалами обеспечивает значительное улучшение тепловых характеристик. Однако в литературе имеется ограниченное количество публикаций с экспериментальными исследованиями характеристик теплообмена наножидкостей при кипении двухфазного потока в мини- и микроканалах. Кроме того, в имеющихся экспериментальных исследованиях отмечаются некоторые заметно противоречивые тенденции, особенно в отношении коэффициента теплообмена при кипении. В настоящем обзоре основная причина противоречий, отраженных в литературе по экспериментальным измерениям коэффициента теплообмена при кипении, прослеживается в различных закономерностях осаждения наночастиц разного размера на поверхности кипения и последующих изменениях морфологии и характера кипения. Определены ключевые параметры наножидкостей при кипении потока в мини- и микроканалах, и всесторонне рассмотрено влияние этих параметров на характеристики теплообмена при кипении. Также выявлены и проанализированы соответствия и расхождения, о которых сообщается в литературе. Сделан ряд предложений для будущих экспериментальных исследований кипения наножидкостей, чтобы свести к минимуму противоречивые сообщения.

DOI: 10.31857/S0040364423020072

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	
Современная тенденция в направлении узких каналов	
Классификация каналов	
Классификация наножидкостей	
1. Влияние наночастиц на теплофизические свойства	
1.1. Влияние на теплопроводность	
1.2. Влияние на вязкость	
1.3. Влияние на теплоемкость	
1.4. Влияние на поверхностное натяжение	
1.5. Влияние на смачиваемость	
1.6. Эффективность наночастиц для целей охлаждения	
2. Теплообмен при двухфазном потоке в мини- и микроканалах	
2.1. Влияние наножидкостей на коэффициент теплообмена при кипении	

2.1.1. Возможные механизмы улучшения/ухудшения теплообмена при кипении с использованием наножидкостей	
2.2. Влияние наножидкостей на критический тепловой поток при двухфазном течении в мини- и микроканалах	
2.3. Влияние наножидкостей на паросодержание	
2.4. Влияние наножидкостей на падение давления	
2.5. Влияние наножидкостей на устойчивость кипения в потоке	
3. Предложения и направления будущих исследований	
Заключение	
Список литературы	

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы энергетики могут стать одной из самых важных задач, с которыми человечество

столкнется в ближайшем будущем. В частности, серьезный вызов для энергетики возникает, когда речь идет о снижении выбросов углекислого газа и глобальном потеплении. Соответственно, в последнее время большинство развитых стран уделяют первоочередное внимание обеспечению чистой энергией. Поскольку перенос и преобразование энергии происходят на молекулярном или атомном уровне, предполагается, что нанотехнологии будут играть решающую роль в возрождении традиционных энергетических отраслей, а также в продвижении новых технологий возобновляемых источников энергии. Среди различных форм энергии, используемых в настоящее время, значительная часть вырабатывается за счет тепла. В большинстве промышленных систем либо теплом обеспечивается ввод энергии в систему, либо энергия, вырабатываемая системой, забирается в виде тепла. В связи с резким ростом спроса на энергию во всем мире большое внимание привлекают методы интенсификации теплопередачи и снижения потерь энергии из-за неэффективности.

В течение нескольких десятилетий в системах управления температурным режимом во многих приложениях использовались однофазные процессы теплопередачи, в том числе в конфигурациях с естественной и принудительной конвекцией для удовлетворения требований к охлаждению. Однако недавний скачок в скорости рассеивания тепла и потребность в уменьшении размеров охлаждающего оборудования сделали существующие системы неспособными удовлетворить требованиям передовых приложений, что подстегнуло переход к системам с двухфазным потоком. Эта тенденция особенно затрагивает системы с высоким тепловым потоком, такие как управление температурным режимом в космосе, охлаждение микроэлектроники, нано- и микроэлектромеханические системы, усовершенствованная обработка материалов и термоядерные реакторы.

Исследование течения наножидкостей в микроканалах в целях интенсификации теплообмена продолжается до сих пор. В этом контексте проведено несколько численных и экспериментальных исследований с использованием наножидкостей в мини- и микроканалах для однофазного и двухфазного кипящего потоков. Однако исследований по двухфазному кипению наножидкостей в мини- и микроканалах значительно меньше, чем по однофазному. Кроме того, почти во всех экспериментальных и численных исследованиях однофазного потока, проведенных с 2005 г. по настоящее время, выявлена тенденция, согласно которой использование однофазных наножидкостей в мини- и микроканалах обеспечивает значительное улучшение тепловых характеристик. Напротив, в последние годы опубликовано ограниченное количество исследований, посвященных экспериментальному изучению теплообмена при кипении потока наножидкости в мини- и микроканалах, в

которых сообщалось о существенно противоречивых тенденциях и выводах.

В связи со значимостью кипения двухфазного потока для улучшения теплообмена интересно критически проанализировать существующие тенденции, о которых сообщается в эмпирических исследованиях о влиянии кипения потока наножидкостей в мини- и микроканалах на ключевые параметры потока жидкости и тепловые характеристики. В настоящем обзоре выявляются и обсуждаются совпадения и противоречия в характеристиках теплообмена для лучшего понимания возможных причин расхождений в экспериментальных измерениях коэффициента теплообмена при кипении. Предлагается ряд направлений для будущих исследований кипения наножидкостей, которые позволят свести к минимуму противоречивые экспериментальные результаты.

Современная тенденция в направлении узких каналов

Течение жидкости в каналах можно рассматривать как сердце многих природных и промышленных систем. Тепломассоперенос осуществляется вдоль стенок каналов, существующих в биологических системах, например кровеносных сосудах, почках, легких, головном мозге, а также во многих промышленных системах: теплообменниках, воздухоразделительных установках, системах опреснения воды и атомных энергетических реакторов. На рис. 1 показан диапазон размеров каналов, применяемых в различных системах [1, 2]. В то время как наименьшие каналы наблюдаются в биологических системах, в которых имеет место массоперенос, большие размеры используются для транспортировки жидкостей. С технологической точки зрения в последние годы наблюдается устойчивый переход от каналов больших размеров порядка 10–25 мм к каналам меньших диаметров — десятки—сотни мкм.

Как правило, процесс переноса энергии совершается вдоль стенки канала, тогда как объемный поток проходит через область поперечного сечения канала. Скорость транспортировки зависит от площади поверхности и находится в линейной зависимости от диаметра круглой трубы D , скорость потока прямо пропорциональна площади поперечного сечения D^2 . Так, отношение площади поверхности канала к объему пропорционально $1/D$. Очевидно, что уменьшение диаметра канала приводит к увеличению отношения площади поверхности к объему.

При переходе к меньшим размерам канала некоторые из традиционных принципов течения жидкости, массопереноса и переноса энергии необходимо подвергнуть переоценке для подтверждения или пересмотра. Можно назвать три основные причины, объясняющие разницу в моделировании потока жидкости в обычных и мини- и микроканалах:

1) некоторые изменения заложены в фундаментальных принципах; например, гипотеза непрерывности может быть неверна для течений газа в мини- и микроканалах, или отклонение возникает из-за усиленного действия некоторых сил (например, электрокинетических);

2) неопределенности, связанные с факторами, извлеченными эмпирически из экспериментов в каналах большого размера (например, коэффициенты потери давления потока жидкости на входе и выходе из трубы);

3) неопределенности, возникающие при микромасштабных измерениях из-за геометрии или рабочих условий.

Причины, которые вызывают такой интерес к каналам меньших размеров в теплообменных приложениях, следующие [1]:

- 1) заметная интенсификация теплообмена,
- 2) улучшенная диссипация теплового потока в микроэлектронных схемах и устройствах,
- 3) развитие устройств микронных масштабов, для которых требуются столь же маленькие системы охлаждения.

Использование каналов меньшего размера обеспечивает лучшую передачу тепла, хотя и сопровождается, как правило, увеличением перепада давления. Оптимальный баланс между этими параметрами приводит к разным размерам каналов для различных приложений. Например, в автомобильной промышленности размеры проточных каналов в испарителях и радиаторах достигают почти 1 мм в результате баланса между стандартами чистоты, теплообменом и мощностью прокачки. Точно так же высокие тепловые потоки, генерируемые микроэлектронными устройствами, а также геометрические и размерные ограничения, налагаемые микронными устройствами и электро-механическими системами, требуют резкого уменьшения размеров проточных каналов, предназначенных для систем охлаждения в них. Кроме того, для охлаждения зеркал, используемых в мощных лазерных устройствах, применяются системы, занимающие чрезвычайно мало места. Непрерывный прогресс в области генетической и биомедицинской инженерии зависит от контроля точности переноса и температуры потока жидкости в микропроходах. Следовательно, четкое понимание процесса теплообмена и течения жидкости в таких микромасштабных системах имеет решающее значение при проектировании и эксплуатации.

Классификация каналов

Гидравлический диаметр может служить индикатором для учета размеров канала и последующей их классификации. Уменьшение размеров канала по-разному влияет на различные процессы. Хотя вывод конкретных критериев на основе различных параметров процесса кажется захватывающим, в литературе обычно используется

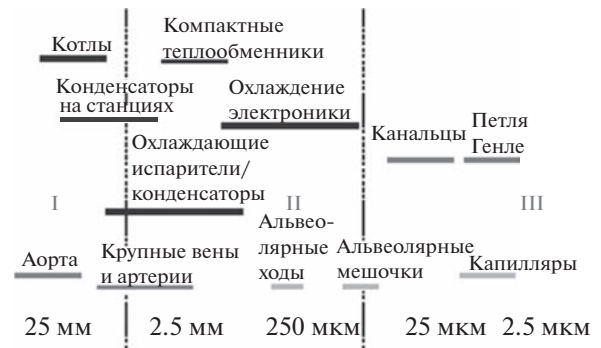


Рис. 1. Диапазоны диаметров каналов, применяемых в различных приложениях [1].

простая классификация на основе размеров из-за обилия параметров процесса, возникающих при переходе от обычных к микроразмерам. В классификации каналов, предложенной в [3], диапазон от 1 до 100 мкм соответствует микроканалам, от 100 мкм до 1 мм — мезоканалам, от 1 до 6 мм — компактным каналам и диапазон более 6 мм — обычным каналам.

Авторы [4] улучшили предложенную в [3] классификацию каналов и затем представили [1] более общую классификацию на основании минимального размера канала, показанную в табл. 1. В случае, если канал некруглый, за D рекомендуется принимать наименьший размер канала; например, в прямоугольном канале меньшая сторона рассматривается как D . Данная классификация каналов может использоваться для приложений как с однофазным, так и с двухфазным потоком.

В частности, для случая теплообмена с фазовым переходом каналы с различными масштабами классифицируются в соответствии с числом Бонда Bo , как предложено в [5] для выражения перехода от макромасштабного теплообмена к микромасштабному, показанному в табл. 1. Число Бонда учитывает влияние давления, температуры и некоторых теплофизических свойств жидкости и определяется следующим образом:

$$Bo = \left(\frac{D_h}{l_c} \right)^2,$$

где D_h — гидравлический диаметр, l_c — капиллярная постоянная

$$l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}}.$$

Для воды при 373 К капиллярная постоянная l_c составляет примерно 2.72 мм. На основании классификации [5] каналы с диапазоном гидравлического диаметра D_h от 600 до 4720 мкм можно рассматривать как миниканалы для приложений с водой в качестве базовой жидкости. В табл. 2 показана классификация каналов на основе числа Бонда Bo для воды при 373 К.

Таблица 1. Классификация каналов, используемая для работы с данными исследований мини- и микроканалов [1]

Типы каналов	Наименьший размер канала D
Обычные каналы	$D > 3$ мм
Миниканалы	$200 \text{ мкм} < D \leq 3$ мм
Микроканалы	$10 \text{ мкм} < D \leq 200 \text{ мкм}$
Переходные микроканалы	$1 \text{ мкм} < D \leq 10 \text{ мкм}$
Переходные наноканалы	$0.1 \text{ мкм} < D \leq 1 \text{ мкм}$
Наноканалы	$D \geq 0.1 \text{ мкм}$

В настоящем обзоре собраны экспериментальные исследования, которые соответствуют обоим критериям выбора мини- и микроканалов (табл. 1, 2), чтобы обеспечить корректное определение классификации каналов, а также надлежащий набор исследований мини- и микроканалов.

Классификация наножидкостей

Методы, применяемые для интенсификации теплообмена в различных ситуациях, делятся в основном на две категории: пассивные и активные. Для активных методов требуется подвод внешней энергии, что имеет свои недостатки, связанные с дороговизной, а также трудностью при работе с существенно компактными системами. Напротив, пассивная интенсификация теплообмена обычно достигается за счет изменения характеристик жидкости, таких как нарушение потока из-за формы поверхности, кривизны канала или прикрепленных объектов (например, различных типов ребер), что приводит к увеличению площади поверхности, смешиванию потоков и турбулентности; использование вторичных/закрученных потоков; внеплоскостное смещение в микроканалах; препятствия, направленные к входу; шероховатость и обработка поверхности. Однако в данных пассивных технологиях внутренним ограничением является достаточно низкая теплопроводность рабочих тел. Теплопроводность воды, составляющая около 0.6 Вт/(м К) , и самая высокая теплопроводность среди широко используемых сегодня жидкостей на несколько порядков меньше, чем у большинства металлов и оксидов металлов [6]. Таким образом, добавление наночастиц в базовые рабочие жидкости для улучшения теплопроводности рассматривается как пассивный метод повышения теплообмена.

Введение частиц в основную жидкость для повышения теплопроводности на самом деле не новая идея. В прошлом из-за производственных ограничений можно было производить только микрочастицы, которые использовались в системах с узкими каналами. Однако применение микрочастиц вызывало серьезные последствия: из-за неустойчивости суспензии макрочастиц в жидкости в резервуарах и трубах образуются осадки, засорение проточных каналов, эрозия клапанов и насосов и существенное повышение скачка давления. В дальнейшем в целях повышения теплоотдачи наночастицы размером менее 100 нм стали добавлять до взвешенного состояния в основные водные теплоносители, этиленгликоль (используется в качестве хладагента в радиаторах транспортных средств), легкие масла и хладагенты [7]. Броуновское движение, улучшающее стабильность наночастиц, взвешенных в жидкости, предотвращает гравитационное осаждение и скопление частиц, и наночастицы могут распространяться и удерживаться во взвешенном состоянии в основных жидкостях намного лучше, чем микрочастицы [8]. Наночастицы обычно изготавливаются из металлов (например, Au, Ag, Cu), оксидов металлов (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), углерода (углеродные нанотрубки и алмаз), стекла или других материалов. Сообщается [9], что вода обладает самым высоким потенциалом для изготовления суспензий с наночастицами по сравнению с другими основными жидкостями: например, аммиаком, фреоном R-22, фторсодержащими углеводородами в смеси с водой и углеводородами. На рис. 2 продемонстрированы многовариантность и сложные взаимосвязи между параметрами, влияющими на основные теплофизические свойства наножидкостей, которые могут напрямую влиять на характеристики теплообмена.

Термальные наножидкости, разработанные для улучшения теплообмена, обладают следующими преимуществами по сравнению с обычными суспензиями [6]:

- более высокая удельная поверхность, т.е. большая поверхность теплообмена между частицами и жидкостью;
- более стабильная дисперсия и суспензия за счет броуновского движения частиц;
- сниженное забивание частицами по сравнению со шламами, что позволяет уменьшать размеры систем;

Таблица 2. Классификация каналов на основании числа Бонда для воды при 373 К

Типы каналов	Bo	Соответствующий гидравлический диаметр, мкм
Микроканалы	$\text{Bo} < 0.05$	$D_h < 600$
Миниканалы	$0.05 < \text{Bo} < 3$	$600 < D_h < 4720$
Наноканалы	$\text{Bo} > 3$	$D_h > 4720$

– возможность регулировать свойства жидкости, в частности смачиваемость и теплопроводность, за счет изменения концентрации наночастиц для удовлетворения различных задач теплообмена;

– уменьшение мощности накачки по сравнению с чистыми жидкостями для достижения аналогичной интенсификации теплообмена.

Наножидкости можно разделить на категории на основании материалов наночастиц в основной жидкости. Наиболее распространенным видом наножидкостей является наножидкость, в которой наночастицы одного материала диспергированы в основной жидкости [10, 11]. Обычно концентрация наночастиц в жидкости не превышает 10%, а размер составляет менее 100 нм [12]. Чтобы лучше понять влияние наночастиц на тепловые характеристики, в настоящем обзоре исследованы наножидкости, подпадающие в одну из следующих категорий: 1) частицы из оксидов металлов, 2) металлические, 3) углеродистые.

1) Частицы из оксидов металлов являются одними из наиболее широко используемых типов наножидкостей из-за доступности, стоимости, простоты производства и стабильности наноматериала [13]. Наиболее изученными материалами являются Al_2O_3 , SiO_2 , CuO , ZnO и TiO_2 , из которых Al_2O_3 широко используется в исследованиях [14, 15]. Наночастицы оксидов металлов обычно обладают повышенной устойчивостью к окислению по сравнению с металлическими аналогами, а их более низкая плотность предотвращает осаждение в основной жидкости. Показано, что введение наночастиц из оксидов металлов улучшает теплофизические свойства рабочих жидкостей [12, 16].

2) Металлические наночастицы – это категория наножидкостей, которая включает материалы с наночастицами из таких металлов, как Cu , Al , Fe , Ni , Si , Ag . Данные наночастицы отличаются своими свойствами, такими как высокое отношение площади поверхности к объему, кристаллическая структура, сферическая и цилиндрическая форма частиц и реактивность на факторы окружающей среды. Основным преимуществом металлических наночастиц перед оксидными является более высокая теплопроводность [12]. Однако данные наножидкости менее изучены, потому что более доступные металлические наночастицы склонны к окислению, а наночастицы драгоценных металлов слишком дороги, хотя обладают большей химической стабильностью. Как и в случае с оксидами металлов, увеличение концентрации металлических наночастиц в основной жидкости ведет к соответствующему увеличению тепловых характеристик [12, 17–19]. При этом более высокая концентрация металлических наночастиц приводит к увеличению местного коэффициента трения из-за повышенной вязкости таких наножидкостей [12].

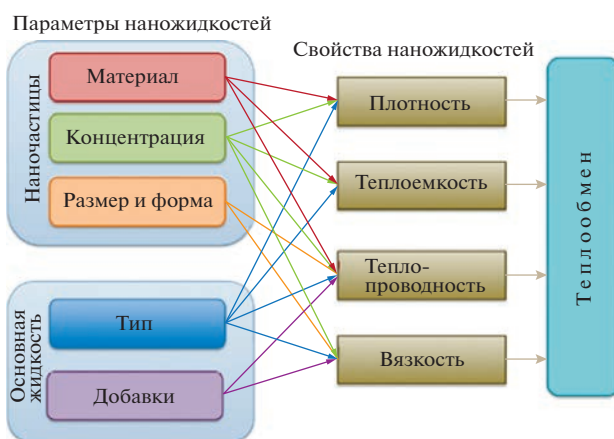


Рис. 2. Многовариантность и сложные взаимосвязи в наножидкостях [13].

3) Углеродистые наночастицы полностью состоят из углерода. Их можно разделить на фуллерены, графен и углеродные нанотрубки (УНТ). Увеличение теплопроводности показывает широкий диапазон от относительно небольшого роста при использовании технического углерода до значительного при использовании УНТ и графенов [12]. Сообщается, что увеличение теплопроводности наножидкостей с применением углеродсодержащих материалов (например, сажи) невелико, в то время как относительно большое увеличение может быть достигнуто с использованием УНТ или графенов [12]. Углеродсодержащие наножидкости можно разделить на две группы:

1) углеродные нанотрубки – это графеновая наножидкость с решетчатой структурой атомов углерода, свернутых в цилиндрические нанотрубки диаметром 0.7 нм для однослойных и 100 нм для многослойных УНТ и различной длины: от микрометров до миллиметров [19];

2) графен – аллотропная модификация углерода, которая представляет собой структуру с гексагональной решеткой, состоящую из атомов углерода на двумерной плоской поверхности. Обычно толщина листа графена составляет около 1 нм [19].

1. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1.1. Влияние на теплопроводность

Теплопроводность – важное свойство, улучшающее тепловые характеристики основной жидкости. Экспериментальные исследования показывают, что теплопроводность наножидкостей зависит от нескольких факторов, основными из которых являются концентрация наночастиц, материал и состав наночастиц, тип и состав основной жидкости, форма и размер наночастиц, температура. Результаты обзора литературы о влиянии размера частиц на теплопроводность наножидкостей оказались противоречивыми. Обычно для на-

ножидкостей с оксидом алюминия в этиленгликоле и насосном масле, содержащих частицы оксида алюминия пяти различных размеров ($\sim 12\text{--}302\text{ нм}$) [20], сообщается, что с увеличением размера частиц наблюдается рост, за которым следует уменьшение теплопроводности. В большинстве исследований упоминается о монотонном увеличении теплопроводности с уменьшением размера частиц, связанном с броуновским движением [21–23] или уменьшением из-за межфазного термического сопротивления [24–27]. Однако в исследованиях [24–27] можно наблюдать общую тенденцию, свидетельствующую о повышении теплопроводности с увеличением размера частиц.

На теплопроводность наножидкостей влияют три основных параметра: концентрация, размер и материал наночастиц. Концентрация наночастиц является важным фактором, изучаемым в большинстве эмпирических исследований, результаты которых часто качественно согласуются между собой во влиянии концентрации на теплопроводность. В большинстве исследований сообщается об относительно линейном увеличении теплопроводности по мере роста концентрации наночастиц. Обычно сообщается, что увеличение теплопроводности примерно на 10% может быть достигнуто за счет добавления около 1 об. % наночастиц [6, 24]. На рис. 3 показана зависимость коэффициента теплопроводности трех наножидкостей с частицами разного размера в зависимости от температуры, где коэффициент определяется как теплопроводность наножидкости k_{nf} , деленная на теплопроводность основной жидкости k_{bf} . По результатам экспериментов установлено, что влияние температуры на теплопроводность наножидкостей сильно зависит от размера наночастиц [28]. Наножидкости с частицами меньшего размера имеют боль-

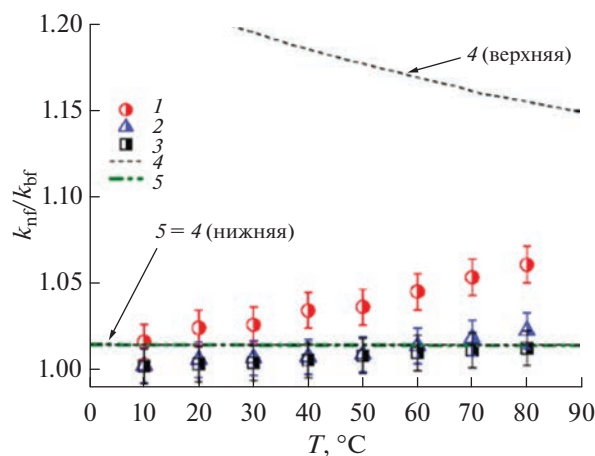


Рис. 3. Относительная теплопроводность наножидкости с частицами Al_2O_3 при концентрации 0.51 об. % в зависимости от температуры при трех различных размерах наночастиц [28]: 1 – средний диаметр – 71.6 нм, 2 – 114.5, 3 – 136.8; 4 – границы [36], 5 – модель Максвелла [37].

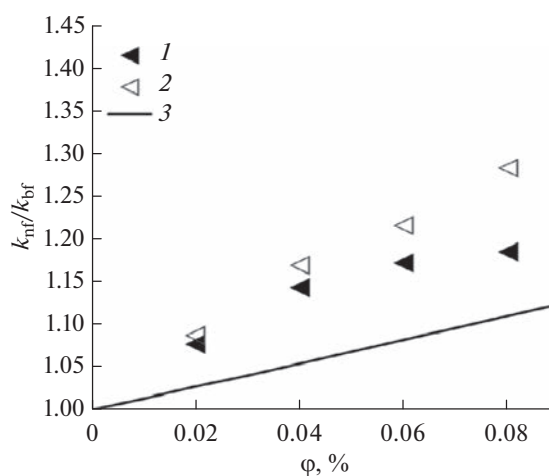


Рис. 4. Относительная теплопроводность наножидкостей на основе воды с наночастицами ZrO_2 двух разных размеров в зависимости от концентрации частиц [16]: 1 – 44 нм, 2 – 105, 3 – уравнение Максвелла.

ший коэффициент теплопроводности для того же материала частиц при той же температуре.

Как показано на рис. 4, теплопроводность наножидкостей незначительно увеличивается при более высоких концентрациях наночастиц при использовании частиц из ZrO_2 с размерами 44 и 105 нм [29]. Подобное поведение теплопроводности наножидкости отмечено ранее в экспериментах [30, 31] и при молекулярно-динамическом моделировании [32, 33].

Классические теории теплопроводности обнаруживают для дисперсных жидкостей зависимость теплопроводности от материала частиц. Эта зависимость учитывается введением коэффициента теплопроводности материала частиц. На рис. 5

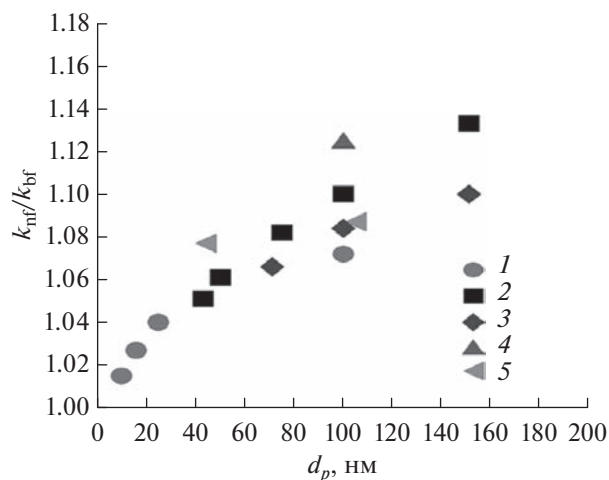


Рис. 5. Относительная теплопроводность наножидкостей на основе воды с наночастицами из различных материалов в зависимости от температуры при объемной концентрации частиц 2% [29]: 1 – SiO_2 , 2 – Al_2O_3 , 3 – TiO_2 , 4 – CuO , 5 – ZrO_2 .

проиллюстрированы различия в относительной теплопроводности наножидкостей из разных материалов с наночастицами одного размера [29].

1.2. Влияние на вязкость

Как экспериментальные, так и численные исследования, проведенные на сегодняшний день, показывают, что вязкость наножидкости зависит от нескольких факторов. Основными факторами являются pH, концентрация и размер наночастиц. В то же время отсутствуют согласованные данные о том, как размер частиц влияет на вязкость наножидкости [34–37]. Вязкость — один из важнейших параметров, влияющих на тепловые характеристики наножидкостей. По мере уменьшения размера частиц общая площадь поверхности раздела твердое тело—жидкость и количество частиц при той же объемной концентрации увеличиваются. Следовательно, как первый, так и второй электровязкостные эффекты становятся более значимыми для частиц меньших размеров, вызывая более значительное увеличение вязкости [38]. В связи с этим авторы [37] исследовали влияние размера частиц на вязкость жидкости вода— Al_2O_3 . Исследованы две наножидкости с одинаковой объемной концентрацией $>4\%$ с двумя размерами частиц 36 и 47 нм для оценки влияния частиц на вязкость. Обнаружено, что вязкость наножидкости с частицами размером 47 нм больше, чем с частицами размером 36 нм, т.е. вязкость повышается с увеличением размера частиц.

На рис. 6 демонстрируется влияние pH на вязкость и заряд на поверхности частиц карбида кремния в дистиллированной воде [39, 40], показывающее, что вязкость уменьшается с ростом pH суспензии. Существует корреляция с ζ -потенциалом с более низкой вязкостью при более высоких поверхностных зарядах, указывающая на то, что наблюдаемые явления, скорее всего, связаны с электростатической стабилизацией суспензий (вто-

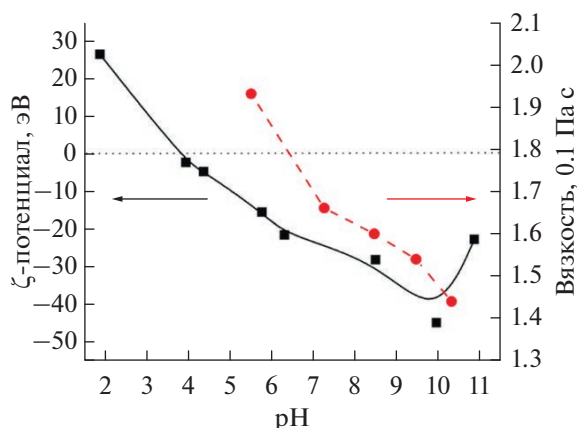


Рис. 6. Влияние pH на вязкость наножидкости и заряд на поверхности частицы при размере наночастиц 29 нм и 25°C [40].

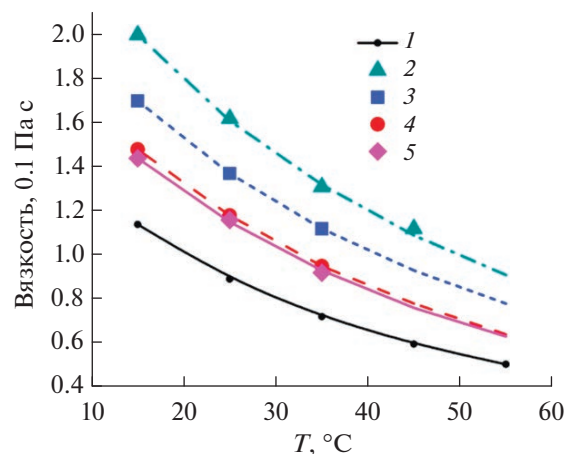


Рис. 7. Температурные зависимости вязкости водных наножидкостей при концентрации наночастиц SiC 4.1 об. %, $\text{pH} = 9.4$ и различных размерах наночастиц [41]: 1 — чистая вода, 2 — 16 нм, 3 — 29, 4 — 66, 5 — 90.

рой электровязкостный эффект). Влияние pH на вязкость и заряд на поверхности частиц уже было известно, однако результаты данного экспериментального исследования очень важны для разработки наножидкостей, поскольку они показывают широкий диапазон изменения вязкости с использованием простой регулировки pH без какого-либо конкретного влияния на теплопроводность наножидкостей.

На рис. 7 проиллюстрировано влияние температуры и размера частиц на наножидкости SiC— H_2O одной объемной концентрации и pH. Существует обратная пропорция между размером наночастиц и вязкостью, так что вязкость наножидкостей увеличивается с уменьшением размера частиц [41]. При контроле pH суспензии наблюдаемый эффект можно объяснить изменением площади поверхности раздела жидкость—твердое тело, а также уменьшением объема наночастиц (т.е. первым электровязкостным эффектом).

Также обнаружено [42], что изменение вязкости невозможно предсказать с помощью обычных принципов, особенно для фракций с большим объемом частиц. По аналогии с механизмами, связанными с теплопроводностью, структура частиц и морфологические аспекты тоже могут влиять на эффективную вязкость, что приводит к экспоненциальному увеличению вязкости после определенной объемной концентрации частиц [43].

1.3. Влияние на теплоемкость

Удельная теплоемкость наножидкости зависит главным образом от удельной теплоемкости основной жидкости и наночастиц, объемной концентрации наночастиц и температуры жидкости. В литературе [6, 44–46] высказывается мнение, что эффективная удельная теплоемкость наножидкости уменьшается с увеличением объемной

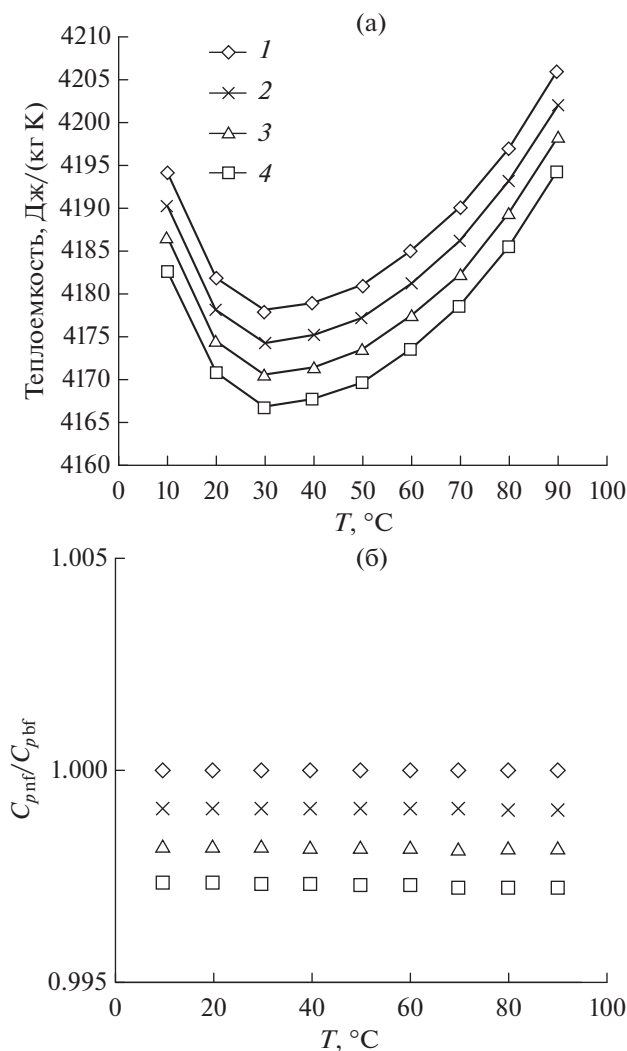


Рис. 8. Температурные зависимости (а) теплоемкости наножидкости графен–вода и отношения теплоемкостей (б) при различных концентрациях наночастиц [45]: 1 – чистая вода, 2 – 0.05 об. % наночастиц, 3 – 0.1, 4 – 0.15.

доли частиц и увеличивается с ростом температуры. Уменьшение эффективной удельной теплоемкости наножидкостей можно понять при добавлении твердых материалов (например, оксидов металлов и металлов) с более низкой удельной теплоемкостью по сравнению с теплоемкостью жидкостей-теплоносителей (например, воды).

На рис. 8 показано изменение удельной теплоемкости наножидкостей графен–вода, а также изменение отношения удельной теплоемкости тех же наножидкостей и основной жидкости в зависимости от температуры в диапазоне от 10°C до 90°C [45]. Удельная теплоемкость наножидкостей графен–вода имеет тенденцию к снижению при повышении температуры до 30°C, а затем, наоборот, растет с повышением температуры в диапазоне от 30 до 90°C (рис. 8а). Однако как удельная

теплоемкость, так и отношение удельных теплоемкостей графен–вода уменьшаются с увеличением объемной доли наночастиц во всем исследованном интервале температур.

1.4. Влияние на поверхностное натяжение

Еще одним важным свойством, которое необходимо учитывать при анализе производительности тепловой системы, является поверхностное натяжение. Оно определяется как сила, действующая на поверхность жидкости на единицу длины по нормали к силе. Поверхностное натяжение играет решающую роль в процессе кипения, так как от него зависят межфазное равновесие и выход пузырьков [47]. Показано, что поверхностное натяжение в наножидкостях, полученных без добавления поверхностно-активных веществ, претерпевает минимальные изменения, в то время как добавление поверхностно-активного вещества заметно влияет на поверхностное натяжение получаемой наножидкости [47–49]. Поверхностно-активные вещества действуют как межфазные оболочки между базовой жидкостью и наночастицами, изменяя поверхностное натяжение наножидкости [50].

Обзор литературы показывает, что температура, объемная концентрация и добавки поверхностно-активных веществ оказывают значительное влияние на поверхностное натяжение наножидкостей. Большинство проведенных исследований в основном сосредоточены на влиянии объемной доли на поверхностное натяжение, а в некоторых исследованиях изучалось влияние поверхностно-активных веществ. В литературе наблюдается согласие в том, что поверхностное натяжение наножидкостей уменьшается с повышением температуры и увеличением концентрации поверхностно-активного вещества. Однако сообщается о некоторых противоречивых результатах влияния объемной доли частиц на поверхностное натяжение наножидкостей. В некоторых исследованиях [51–53] сообщается, что поверхностное натяжение уменьшается с увеличением объемной концентрации, в то время как в других исследованиях [49, 54–56] авторы пришли к выводу, что поверхностное натяжение увеличивается с ростом объемной концентрации. Кроме того, существующие модели или корреляции не могут точно предсказать изменение поверхностного натяжения от концентрации наночастиц. Поэтому необходимы дальнейшие исследования, чтобы подтвердить влияние объемной концентрации частиц на поверхностное натяжение наножидкостей и прояснить некоторую неопределенность в отношении доступных экспериментальных результатов.

На рис. 9а показано изменение поверхностного натяжения наножидкости с графеном в зависимости от температуры для различных объемных долей частиц. Поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры и увеличением

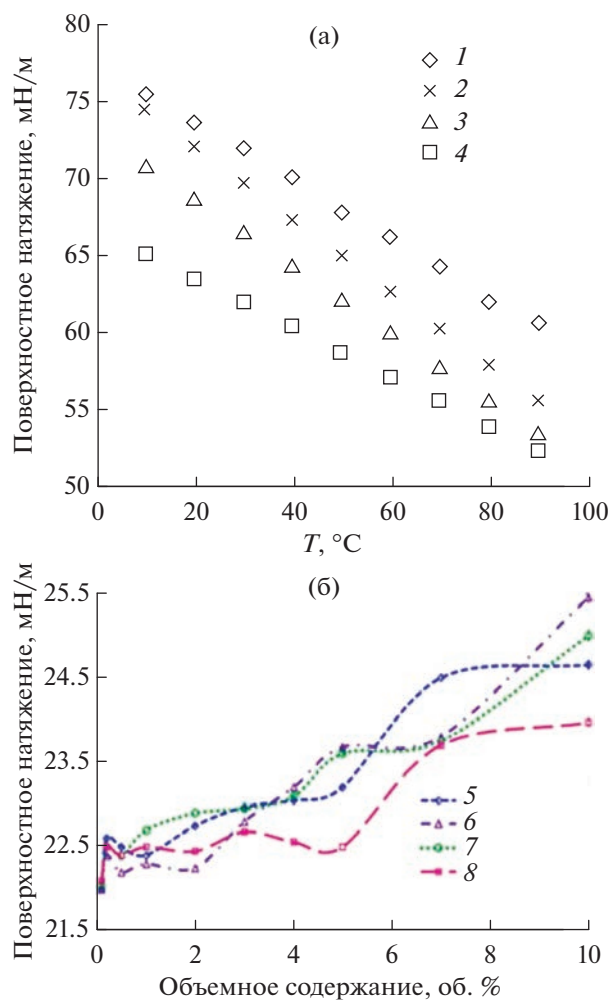


Рис. 9. Зависимости поверхностного натяжения от температуры и объемного содержания наножидкости графен–вода [45] (а) и зависимости поверхностного натяжения наножидкостей со сферическими частицами и углеродными нанотрубками (б) при увеличении объемного содержания частиц [56]: (а) 1 – чистая вода, 2 – 0.05 об. % наночастиц, 3 – 0.1, 4 – 0.15; (б) 5 – Al₂O₃–этанол, 6 – многослойные нанотрубки–этанол, 7 – бор–этанол, 8 – Al–этанол.

ем объемной доли. В [45] сообщается, что поверхностное натяжение сильнее зависит от доли наночастиц, чем от температуры. Тем не менее важно отметить, что основной тренд изменения поверхностного натяжения в зависимости от концентрации наночастиц для наножидкости графен–вода существенно отличается от такового для металлических наножидкостей со сферическими частицами или с УНТ. Поверхностное натяжение данных наножидкостей обычно растет с увеличением концентрации наночастиц (рис. 9б).

В [56] показано влияние объемной доли поверхностно-активного вещества на поверхностное натяжение наножидкостей для смеси 0.1 мас. % Al + сурфактант + *n*-декан (рис. 10) и сообщается о снижении поверхностного натяжения наножидко-

сти при увеличении объемной концентрации поверхностно-активного вещества. Такое снижение объясняется в [56] наличием длинноцепочечных молекул поверхностно-активного вещества, прилипших к наночастицам. Между наночастицами и окружающими их молекулами жидкости образуется слой, который увеличивает потенциал между наночастицами, создавая усилие отталкивания и приводя к уменьшению поверхностного натяжения.

1.5. Влияние на смачиваемость

Присутствие наночастиц влияет на распределение и смачиваемость базовых жидкостей из-за дополнительных частиц, взаимодействия частиц с твердыми частицами и взаимодействия частиц с жидкостью [57]. Исследования влияния наночастиц на поверхностное натяжение базовой жидкости или более масштабно на смачиваемость все еще находятся в зачаточном состоянии. В целом предполагается, что наночастицы улучшают смачиваемость базовой жидкости и существенно повышают критический тепловой поток (КТП) [49, 58–61] (более подробно см. раздел 2.2). Послойное расположение наночастиц вызывает увеличение давления в пленке до избыточного, структурного расклинивающего давления, включающего осциллирующий профиль затухания по толщине пленки. Как следствие такой структурной силы, наножидкость может демонстрировать улучшенную способность к растеканию/смачиванию в ограниченном пространстве [62, 63]. В связи с этим в [44] установлено два важных явления, ответственных за усиление смачивающих свойств наножидкостей: 1) расположение как в твердом теле и скапливание наночастиц вблизи области трехфазного контакта, 2) осаждение частиц при кипячении. Однако, очевидно, необходимы дальнейшие исследования, чтобы лучше понять данные механизмы.

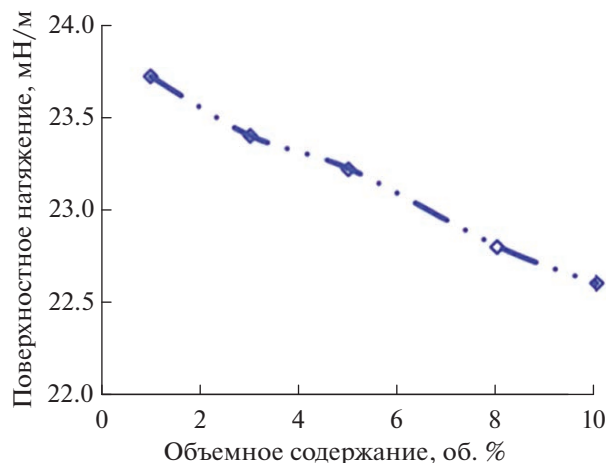


Рис. 10. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества [56] для наножидкости *n*-додекан + 0.1 об. % Al.

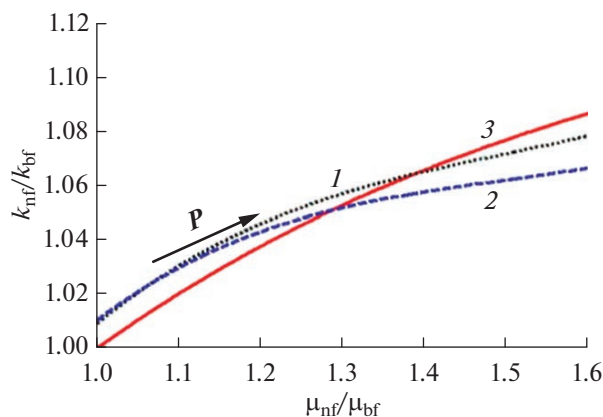


Рис. 11. Изменения относительных вязкости и теплопроводности наножидкостей CuO–вода (1) и Al₂O₃–вода (2) при изменении отношения размеров частиц; 3 – пограничная линия, обозначающая эффективность наножидкостей [64].

1.6. Эффективность наночастиц для целей охлаждения

Эффективность определенной наножидкости для охлаждения определяется относительным увеличением вязкости и теплопроводности. На рис. 11 показана граничная линия, отличающая эффективные наножидкости от неэффективных в пределах увеличения вязкости и теплопроводности для стандартного охлаждения радиатора. Как только свойства наножидкости оказываются выше граничной линии, наножидкость становится более эффективной, чем базовая жидкость. Изменения теплопроводности и вязкости наножидкостей CuO–вода и Al₂O₃–вода также изображены на рис. 11, поскольку соотношение размеров частиц p варьируется от 1 до 5.7 у этих двух наножидкостей. Отношение размеров агрегата частиц p определяется выражением $p = R_a/a$, где a – радиус первичных наночастиц, R_a – средний радиус вращения. С увеличением соотношения размеров и вязкость, и теплопроводность имеют тенденцию к увеличению. Учитывая, что увеличение вязкости преобладает, наножидкости с большим соотношением сторон не считаются эффективными заменителями базовой жидкости [64].

Рост теплопроводности способствует увеличению коэффициента конвективного теплообмена и последующему снижению температуры стенки относительно теплоносителя. В то же время увеличение вязкости вызывает уменьшение расхода хладагента и, следовательно, приводит к значительному повышению температуры хладагента. Чистое влияние этих изменений можно оценить только в отношении определенного приложения.

2. ТЕПЛООБМЕН ПРИ ДВУХФАЗНОМ ПОТОКЕ В МИНИ- И МИКРОКАНАЛАХ

Теплообмен в двухфазном потоке более привлекателен по сравнению с однофазным потоком по следующим причинам [1]:

- 1) более высокие коэффициенты теплопередачи двухфазного потока;
- 2) более высокая способность теплообмена при том же массовом расходе, что и с однофазным потоком.

Несмотря на то что можно значительно расширить диапазон коэффициентов теплообмена (КТО) однофазного потока, используя каналы малого диаметра или узкие каналы, диапазон коэффициентов теплообмена двухфазного потока обычно выше, чем у однофазного потока [65]. Кроме того, системы теплообмена, работающие на двухфазных потоках, обладают гораздо более высоким потенциалом переноса большего количества тепловой энергии за счет скрытой теплоты по сравнению с явной теплотой однофазного потока. Например, скрытая теплота воды 2257 кДж/кг при 100°C значительно больше, чем ее удельная теплоемкость 4.180 кДж/(кг °C), что особенно важно для приложений по управлению температурами компактных устройств, генерирующих большие тепловые потоки. С другой стороны, для стенки и жидкости в процессе фазового перехода могут быть достигнуты осевые однородные температуры, чего трудно достичь при однофазном течении, так как теплообмен в двухфазном потоке происходит при постоянной температуре и опирается на скрытую теплопередачу.

Несмотря на значительные преимущества использования двухфазного потока, разработка систем теплообмена с двухфазными потоками для отвода тепла от устройств, генерирующих высокие тепловые потоки, отстает по сравнению с системами, работающими на однофазных потоках из-за проблем, возникающих при их эксплуатации, которые можно разграничить следующим образом [66–70]:

- 1) необходимо поддерживать давление воды или соответствующего хладагента на низком уровне, чтобы удовлетворять требованиям к температуре насыщения для систем охлаждения электроники;
- 2) периодическое возникновение неустойчивости во время операций из-за быстрого роста и расширения пузырьков и обратного потока;
- 3) отсутствие ясного представления о двухфазных потоках в мини- и микроканалах и данных о КТП для них.

Хотя вода, как правило, не соответствует первому из перечисленных требований, использование двухфазного потока в системах охлаждения по-прежнему привлекательно с точки зрения тепловых характеристик. Поэтому необходимы дальнейшие исследования, чтобы найти подходящие

рабочие жидкости для приложений с двухфазным теплообменом.

Помимо преимуществ использования двухфазного потока, уменьшение гидравлического диаметра также может способствовать дальнейшему повышению эффективности теплообмена, что обычно используется при работе с однофазными потоками для улучшения коэффициента теплообмена. Например, в испарителях автомобильных систем кондиционирования воздуха часто применяются пластинчато-ребристые теплообменники с малыми проходами.

Двухфазное течение в мини- и микроканалах в последнее время вызывает значительный интерес и внимание. Многие исследователи активно проводят изучение двухфазного проточного кипения в мини- и микроканалах. Уменьшение гидравлического диаметра каналов в системах теплопередачи может дать значительные преимущества, такие как более высокие коэффициенты теплообмена, повышенная компактность и меньшие объемы рабочей жидкости. Кроме того, разработка компактных компонентов с использованием двухфазного потока стала необходимой для управления температурами электронных устройств, излучающих большое количество тепла, таких как лазерные диоды и компьютерные микросхемы, но имеющих ограниченную площадь поверхности для отвода тепла от устройств.

В целом для организации двухфазного течения в узких каналах используются два подхода [1]:

1) подача двухфазного потока после дроссельного клапана;

2) подача переохлажденного потока в каналы.

Первый подход похож на работу испарителя в холодильной системе. Хотя дроссельный клапан, расположенный перед испарителем, предназначен для подачи переохлажденного потока, чаще он используется для подачи двухфазного потока с диапазоном паросодержаний от 0 до 0.1. Второй подход более привлекателен, так как ожидается более высокий коэффициент теплообмена [1], однако поступление переохлажденного потока в каналы можно рассматривать как расширенную версию однофазного течения, потому что теплообмен зависит в первую очередь от температуры переохлажденного потока. В обоих подходах большое значение имеет зарождение пузырьков пара. Поскольку ожидается, что при первом подходе будет преобладать снарядный режим течения, становится важным зародышеобразование в жидких пробках; тем не менее раннее зародышеобразование для второго подхода более желательно, чтобы предотвратить быстрый рост пузырьков, о котором сообщают многие исследователи. Таким образом, требуется лучшее понимание процесса кипения потока в тонких каналах, чтобы преодолеть практические препятствия в разработке более эффективных и компактных деталей теплообменных устройств.

При исследовании влияния наножидкостей на характеристики теплообмена в литературе чаще изучается использование однофазного потока наножидкостей в мини- и микроканалах с помощью экспериментов и моделирования. В этих работах обычно сообщается о тенденции улучшения тепловых характеристик при использовании однофазного потока наножидкостей в мини- и микроканалах. Однако в литературе имеется лишь несколько исследований, посвященных влиянию двухфазного потока наножидкостей на теплообмен в мини- и микроканалах. Несмотря на отсутствие информации и зрелого понимания принципов использования двухфазных потоков наножидкостей в мини- и микроканалах, известные исследования, посвященные кипению двухфазных потоков наножидкостей в мини- и микроканалах, собраны и проанализированы для изучения влияния наножидкостей на эффективность теплообмена. Данные исследования обобщены в табл. 3. Видно качественное согласие данных о КТП при добавлении наночастиц для двухфазных потоков в мини- и микроканалах, однако имеются противоречивые тенденции, в частности, для коэффициентов теплообмена при кипении (КТК), перепада давления и стабильности потока.

2.1. Влияние наножидкостей на коэффициент теплообмена при кипении

Установлено, что большинство результатов экспериментов, в которых изучалось влияние оксидов металлов или металлических наночастиц на КТК [67, 68, 71, 76, 78, 81], свидетельствуют об увеличении КТК с добавлением наночастиц (табл. 3). Следует обратить внимание, что данные экспериментальные исследования проведены в диапазоне более низких объемных концентраций наночастиц (например, ≤ 0.05 об. %), когда отношение размера наночастиц к гидравлическому диаметру канала в основном меньше 0.5×10^{-4} . Кроме того, во всех этих исследованиях, сообщающих об улучшении теплообмена при кипении потока, использовались оксиды металлов или металлические наночастицы. Тем не менее недавно были проведены два эмпирических исследования, в которых сообщалось о снижении КТК наножидкостей по сравнению с деионизированной водой [79, 80].

Результаты [67, 76] показывают, что увеличение КТК интенсифицируется с увеличением концентрации наночастиц, в то время как в [78] сообщается, что рост КТК замедляется при более высоких объемных концентрациях (0.1%) по сравнению со значениями при 0.01% и 0.05%. Заявлено, что добавление наночастиц в базовую жидкость при высоком содержании паров не оказало положительного влияния на увеличение локальных КТК, но вызвало резкое снижение КТК. Поэтому максимальные КТК могут быть получены на входе в миниканалы, где паросодержание низкое [76].

Таблица 3. Данные экспериментальных работ по исследованию кипения двухфазных потоков наножидкостей в мини- и микроканалах ($D_j \leq 3.00$ мм, $Bo < 3$)										
Источник	Наножидкость	Размер частиц $D_{пр}$, нм	Объемная концентрация, %	Режим течения	Геометрия	$D_{пр}/D_h$, 10^{-4}	Теплообмен при кипении	КТП	Падение давления	Устойчивость потока
[71]	Керамические частицы (Al_2O_3 , SiC, Al–N) в воде	Не указан	0.25, 0.5	Недогретое и насыщенное кипение потока	Параллельный прямоугольный микроканал: $W = 0.5, 0.5, 1$ мм; $H = 6, 6, 6$ мм	Не применимо	Ограниченное улучшение	Не удалось определить	Не исследовалось	• Нет заметных проблем в наножидкостях • Улучшенные распределение и однородность пузырьков
[72]	Al_2O_3 –вода	36	• 1% для двухфазного кипения • 1% и 2% для однофазного случая	Не указан	Прямоугольный микроканал: $W = 215$ мкм, $H = 821$ мкм, $D_h = 341$ мкм	1.06	• Запирание при кипении потока • Слабый рост КТО при однофазном потоке	Не исследовалось	• Не исследовано для двухфазного течения • Увеличилось в однофазном потоке	Катастрофический сбой из-за отложения около выхода из канала
[73]*	Деионизованная вода	60	Не указана	Кипение недогретого потока	Открытый прямоугольный канал с дном, покрытым углеродными нанотрубками: $H = 0.371$ мм, $W = 10$ мм, $L = 44.8$ мм	0.84	Заметная интенсификация при высоких массовых скоростях и покрытии углеродными нанотрубками	• Увеличивается при низких массовых скоростях • Уменьшается в расщелинии при высоких массовых скоростях	Увеличено при покрытии углеродными нанотрубками	Усилившиеся флуктуации входного и выходного давления

Таблица 3. Продолжение

Источник	Наножидкость	Размер частиц D_{np} , нм	Объемная концентрация, %	Режим течения	Геометрия	D_{np}/D_h , 10^{-4}	Теплообмен при кипении	КТП	Падение давления	Устойчивость потока
[74]	Al	25	0.001, 0.01, 0.1	Кипение недогретого потока	Одиночный горизонтальный микрочанал: внутренний диаметр – 510 мкм, толщина стенки – 160 мкм	0.49	Не исследовался	Усиление до 51% при концентрации частиц 0.1%	Не указано	• Сигналы давления и динамика пузырьков значительно изменились • Ослабление колебаний температуры на входе в микроканал • Наибольшие вариации пика давления при самой высокой концентрации • Давление и температура колебания в фазе
[67]	Cu–вода	35	5, 10, 50 мг/л	Кипение при вынужденной конвекции	Прямоугольный микрочанал: $W = 2000$ мкм, $H = 500$ мкм, $D_h = 800$ мкм	0.44	Увеличились КТК, паросодержание, тепловой поток при увеличении концентрации частиц (диапазоны очень малых значений)	Не исследовался	Значительно выросло с ростом концентрации	Не исследована

Таблица 3. Продолжение

Источник	Наножидкость	Размер частиц D_{np} , нм	Объемная концентрация, %	Режим течения	Геометрия	D_{np}/D_h , 10^{-4}	Теплообмен при кипении	КТП	Падение давления	Устойчивость потока
[75]	Водный оксид алюминия	25	0.001, 0.01, 0.1	Кипение недогретого потока	Одиночный микроканал: внутренний диаметр – 510 мкм, толщина стенки – 160 мкм	0.49	Не исследован	• Растет с ростом концентрации • Умеренный рост до 31% при концентрации частиц 0.1%	Не исследовано	• Увеличенные амплитуды и частоты колебаний давления • Большие колебания входной мощности • Раннее образование и развитие пузырей
[68]	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ –вода	40	0.052 (эквивалент массовой концентрации 0.2 мас. %)	Кипение при вынужденной конвекции	Одиночный микроканал: $L = 7500$ мкм, $W = 100$ мкм, $H = 250$ мкм	2.80	• Существенно увеличенный КТК • Меньшая температура поверхности	Не исследован	Значительно снизилось	• Значительно снижена неустойчивость потока без эффекта осаждения • Устойчивый или квазиустойчивый поток • Меньший размер пузырьков и отложенное ННП

Таблица 3. Продолжение

Источник	Наножидкость	Размер частиц D_{np} , нм	Объемная концентрация, %	Режим течения	Геометрия	D_{np}/D_h , 10^{-4}	Теплообмен при кипении	КТП	Падение давления	Устойчивость потока
[76]	Ag–вода	35	0.000237, 0.000475 (эквивалентно 25, 50 мг/л)	Кипение при вынужденной конвекции	Параллельные прямоугольные миниканалы: $D_h = 800$ мкм, $H = 500$ мкм, $W = 2000$ мкм	0.44	- Увеличенные КТК, тепловой поток, паросодержание и уменьшенная температура поверхности - Рост максимального локального КТК на 86% при 25 мг/л и 200% при 50 мг/л во входном участке - Рост максимального среднего КТК на 132% и 162% при 25 и 50 мг/л	Не исследован	Не исследовано	Не исследована
[77]	Водный оксид алюминия	25	0.001, 0.01, 0.1	Кипение недогретого потока	Одиночный микроканал: внутренний диаметр – 510 мкм, толщина стенки – 160 мкм	0.49	Не исследовано	- Рост с увеличением концентрации - Максимальное увеличение при самом низком массовом потоке и наибольшей концентрации	Среднее падение по длине канала (от 40 до 140 кПа)	- Сильные флуктуации давления и падения давления - Увеличенные амплитуды и частоты входных колебаний давления

Таблица 3. Продолжение

Источник	Наножидкость	Размер частиц D_{np} , нм	Объемная концентрация, %	Режим течения	Геометрия	D_{np}/D_h , 10^{-4}	Теплообмен при кипении	КТП	Падение давления	Устойчивость потока
[69]	Al_2O_3 —вода	Не указано	0.01, 0.1	Кипение при вынужденной конвекции	Концентрический миниканал: внутренний диаметр — 1.09 мм, толщина стенки — 0.25 мм	Не указано	- Отложенное НПК с увеличением концентрации - НПК при больших тепловых потоках с увеличением концентрации частиц	Не исследовано	В основном меньше	Подавленное ННП пропорционально концентрации частиц
[78]	Al_2O_3 —этанол	50	0.01, 0.05, 0.1	Кипение двухфазного потока	$D_{h,1} = 571$ мкм, $D_{h,2} = 762$ мкм, $D_{h,3} = 1454$ мкм	0.88 0.65 0.34	Сильно увеличенный локальный КТК (почти в пять раз) с пиком при концентрации 0.05%	Не исследовано	Неустойчивые флуктуации	Большие колебания входного давления
[79]	Оксид графена—вода	500—1000	0.005, 0.05 мас. %	Кипение насыщенного двухфазного потока	Пять параллельных микроканалов: $W = 2.5$ мм, $H = 0.5$ мм	6.00—12.00	- Сниженные КТК - Осаждения на поверхности блокируют активные центры зародышеобразования	Не исследовано	Не исследовано	Не исследована

Таблица 3. Окончание

Источник	Наножидкость	Размер частиц D_{np} , нм	Объемная концентрация, %	Режим течения	Геометрия	D_{np}/D_h , 10^{-4}	Теплообмен при кипении	КТП	Падение давления	Устойчивость потока
[80]	Al_2O_3 –вода, SiO_2 –вода, Cu–вода	20–80	0.001, 0.01, 0.1	Кипение насыщенного двухфазного потока	Концентрический микронал из нержавеющей стали: внутренний диаметр – 1.1 мм, внешний – 1.47 мм, $L = 200$ мм	0.18–0.73	- В основном уменьшенные КТК - Самая высокая концентрация дает наименьшие КТК - Наибольшие наночастицы (более 40 нм) позволяют получить лучшие КТК, чем малые (менее 30 нм).	Не исследован	Не исследовано	Не исследована
[81]	Al_2O_3 –вода	13	0.03–0.1	Кипение насыщенного двухфазного потока	Шесть вихревых микрорканалов прямоугольного сечения: $D_h = 0.53, 0.6, 0.64$ мм; $H = 0.8, 1.2, 1.6$ мм; $W = 0.4$ мм	0.25, 0.22, 0.20	- Увеличенные КТК по сравнению с чистой водой - КТК при условиях ускорения чуть меньше, чем в условиях земного тяготения - КТК увеличиваются при росте объемной концентрации от 0.03% до 0.07% и уменьшаются при изменении концентрации от 0.07% до 0.1%	Не исследован	Не исследовано	Не исследована

* В [73] исследовано влияние покрытия поверхности наночастицами на КТП при кипении потока воды.

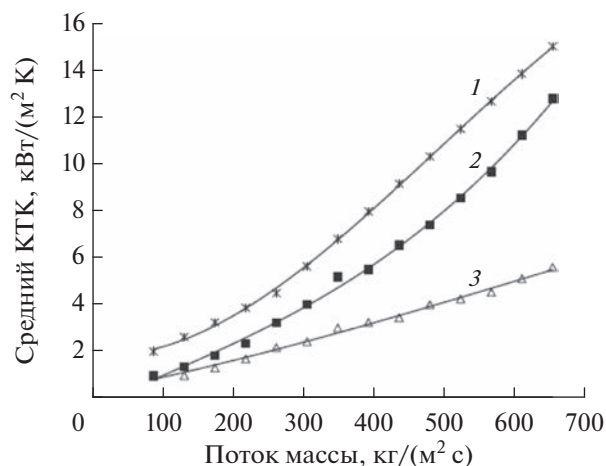


Рис. 12. КТК как функция потока массы при входной мощности 200 Вт [76]: 1 – 50 мг/л серебра–вода, 2 – 25, 3 – чистая вода.

На рис. 12 сравниваются средние значения КТК чистой воды и воды с концентрациями наночастиц серебра 25 мг/л (эквивалентно объемной концентрации 0.000237%) и 50 мг/л (0.000475%) при мощности нагрева 200 Вт. При одном и том же массовом расходе значения КТК в присутствии наночастиц больше, чем без них, и КТК увеличивается с ростом объемной концентрации частиц. Полученные самые высокие значения КТК на 162% при 0.000475% наночастиц и на 132% при 0.000237% выше, чем у чистой воды.

На рис. 13 показано изменение локальных КТК в зависимости от локального паросодержания вдоль канала. Там же представлено влияние концентрации наночастиц Си на локальные КТК. Локальные КТК уменьшаются по мере увеличения паросодержания, но увеличиваются с ростом концентрации наночастиц Си.

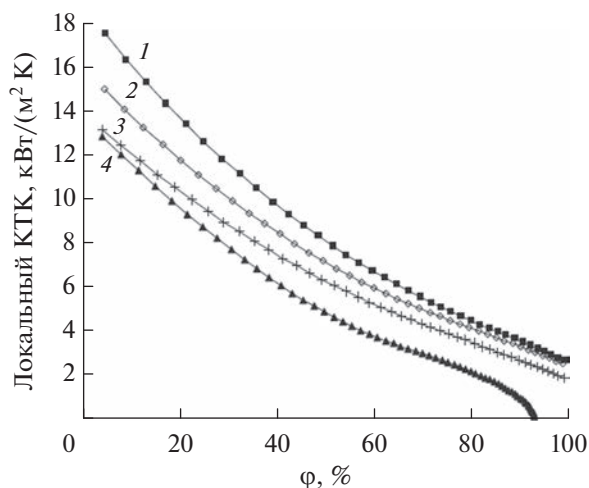


Рис. 13. Влияние концентрации медных наночастиц на локальный КТК [67]: 1 – 50 мг/л меди–вода, 2 – 10, 3 – 5, 4 – чистая вода.

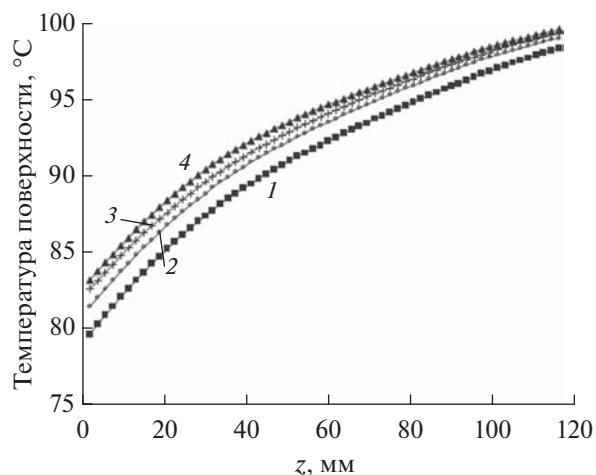


Рис. 14. Влияние концентрации наночастиц меди на распределение локальной температуры поверхности канала [67]: 1 – 50 мг/л меди–вода, 2 – 10, 3 – 5, 4 – чистая вода.

На рис. 14 показана локальная температура поверхности вдоль миниканала при трех различных концентрациях частиц в наножидкости Си–вода. Температура поверхности падает с увеличением концентрации наночастиц и становится ниже, чем при использовании чистой воды, что можно рассматривать как желательный показатель улучшения характеристик охлаждения.

В отличие от результатов, опубликованных в [67, 68, 71, 76, 78, 81], в работах [79, 80] получено падение КТК при использовании наножидкостей в микроканалах. Как показано на рис. 15, авторы [79] сообщили о снижении КТК для наножидкости оксид графена–вода по сравнению с чистой водой. Эксперименты [79] проводились в параллельных микроканалах при двух массовых расходах 40 и 60 мл/мин, для двух массовых концентраций 0.005% и 0.05%. С постепенным повышением паросодержания КТК наножидкости росли медленнее по сравнению с чистой водой. С увеличением скорости потока (рис. 15а, 15б) как базовая жидкость, так и наножидкость демонстрируют небольшое увеличение КТК. Аналогичная тенденция к ухудшению характеристик теплообмена при кипении с использованием наножидкостей в микроканалах отмечена в [80].

2.1.1. Возможные механизмы улучшения/ухудшения теплообмена при кипении с использованием наножидкостей. На рис. 16а, 16б представлены области теплообмена и линии трехфазного контакта для сравнения роста пузырьков на нагретых поверхностях в чистой воде и в воде с наночастицами соответственно. Как правило, механизмы теплообмена при двухфазном проточном кипении чистой жидкости состоят из (а) тонкопленочного испарения, (б) теплообмена между холодной и горячей жидкостями в процессе отрыва пузырьков, (в) микроконвективного теплообмена за счет

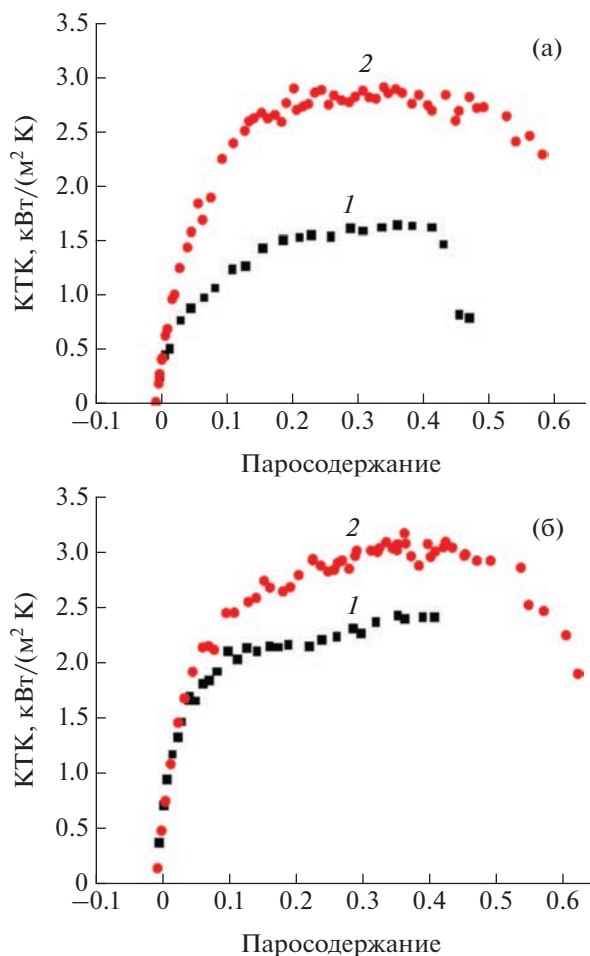


Рис. 15. Снижение локального КТК с увеличением паросодержания при использовании наножидкости графен—вода с концентрацией частиц 0.05 об. % (1) в микроканале при расходе жидкости 40 (а) и 60 мл/мин (б) [79] в сравнении с результатами для чистой воды (2).

возмущения пограничного слоя в процессе отрыва пузырьков [82].

Для чистой воды можно выделить три области теплообмена (рис. 16а), основанные на механизмах теплообмена при двухфазном проточном кипении: область I — площадь между сухим паром и поверхностью нагревателя; область II — тонкая пленка; область III — объем жидкости. Сообщается, что при испарении и кипении под паровой фазой должна быть тонкая пленка [62, 83, 84]. На рис. 16б представлены линии контакта трех фаз (твердое тело—жидкость—пар) при росте пузырьков в воде с наночастицами и четыре области теплообмена для двухфазного течения воды с наночастицами: область I — область между сухим паром и поверхностью нагревателя; область II — тонкая пленка без наночастиц; область III — объем наножидкости; область IV — тонкая пленка с наночастицами. Линия контакта трех фаз и силы, приложенные к поверхности раздела, смещаются ближе

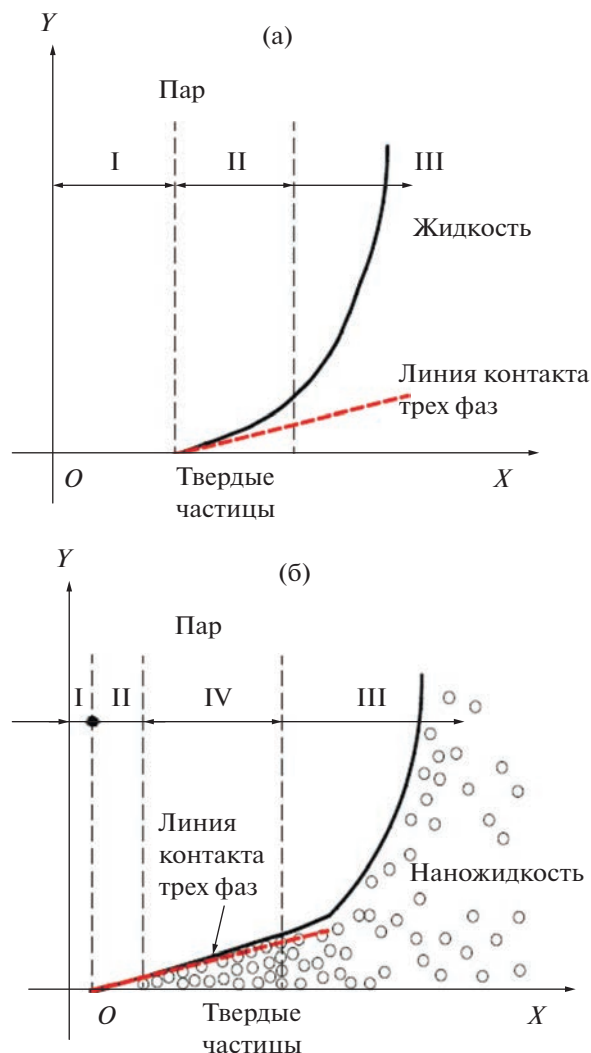


Рис. 16. Линии контакта трех фаз (твердое тело—жидкость—пар) во время роста пузырьков на нагретой поверхности: (а) — в чистой воде, (б) — наножидкостях [68].

к началу координат, а область I (между сухим паром и поверхностью нагревателя) и область II (тонкая пленка) уменьшаются за счет использования наночастиц по сравнению с чистой водой, при этом добавляется новая область (область IV) — тонкая пленка, содержащая наночастицы, и область объемной жидкости (область III) изменяется на область объемной наножидкости. Наличие наночастиц в воде приводит к увеличению общей площади пузырьков и превышению площади поверхности нагревателя [85, 86]. Рассматривая механизмы теплообмена при кипении в двухфазном потоке чистой жидкости, а также сравнивая рис. 16а и 16б, интенсификацию теплообмена с помощью наночастиц можно объяснить следующим образом [68, 80].

1) Размеры пузырьков перед отрывом в наножидкостях меньше, чем в чистой воде (базовой жидкости), что позволяет получить частые отрывы

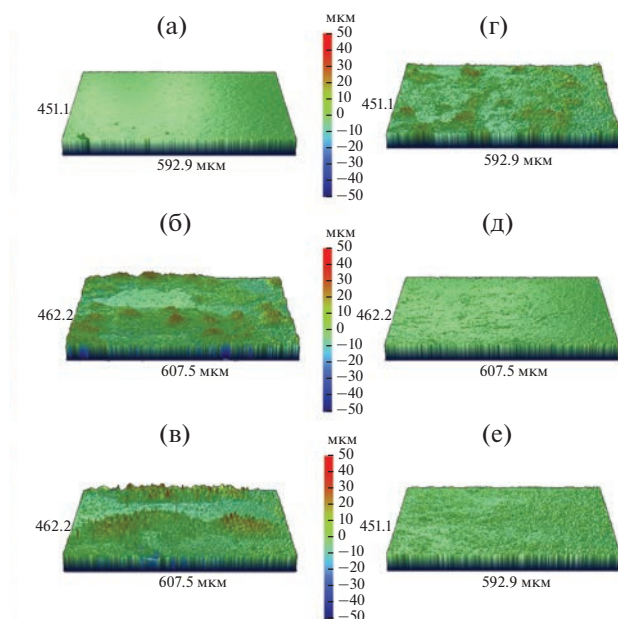


Рис. 17. Картины осаджений наночастиц различных размеров при кипении в двухфазном потоке наножидкостей в миниканале диаметром 1.1 мм (по данным [80]): (а) – канал без осаджений; (б) – наночастицы Si диаметром 25 нм; (в) – SiO₂, 15; (г) – Al₂O₃, 20–30; (д) – Al₂O₃, 40–80; (е) – SiO₂, 80.

вы миниатюрных пузырьков и приводит к интенсификации теплообмена за счет обмена холодной и горячей жидкостей при микроконвекции с возмущением пограничного слоя наножидкости при отрыве пузырька.

2) Сухая область пара (область I), где существует большое сопротивление теплообмену из-за относительно низкой теплопроводности пара, становится меньше при использовании наножидкостей, что приводит к улучшению теплообмена.

3) Доля площади тонкой пленки, содержащей наночастицы (область IV), относительно всей площади пузырьков увеличивается, что способствует интенсификации теплообмена.

4) Модификации текстуры поверхности вызваны осаждением наночастиц.

5) Наблюдается улучшение свойств рабочей жидкости, особенно поверхностного натяжения и теплопроводности.

6) Уменьшается нестабильность кипения потока (как утверждается в нескольких работах [68, 69, 71]).

Напротив, уменьшение коэффициента теплообмена при кипении в наножидкостях обосновывается следующими причинами [79, 80, 87, 88]:

1) повышенное сопротивление теплопроводности в результате осаждения наночастиц на стенки канала;

2) снижение частоты отрыва пузырьков, вызванное улучшением смачиваемости поверхности;

3) уменьшение плотности активных центров зародышеобразования, вызванное осаждением наночастиц и последующими изменениями текстуры поверхности (рис. 17).

На рис. 17 представлены изображения внутренней поверхности пробирок малого диаметра после кипения двухфазного потока наножидкости, полученные с помощью оптического профилографа с 10-кратным увеличением. В зависимости от размера наночастиц имеют место различные модели осаждения. В то время как наночастицы большего размера (40–80 нм) образуют относительно однородное осаждение с текстурой поверхности, похожей на текстуру поверхности коммерческих трубок, наночастицы меньшего размера демонстрируют явно неоднородное осаждение, характеризующееся впадинами и пиками. При оценке параметров шероховатости по изображениям установлено, что размер наночастиц влияет на распределение радиусов полостей и, следовательно, на характеристики поверхности, связанные с пузырьковым кипением [80]. В исследовании [80] наблюдалось, что более крупные наночастицы (более 40 нм) демонстрируют лучшие коэффициенты теплообмена при кипении в миниканалах, чем наночастицы меньшего размера (менее 30 нм).

Анализ характеристик, представленных на рис. 17, дает один из основных ключей к выяснению противоречий, сообщаемых в экспериментальной литературе о результатах коэффициентов теплопередачи при кипении. Из-за различных моделей осаждения наночастиц на внутренней поверхности мини- и микроканалов, связанных с различными размерами наночастиц и различным соотношением размеров наночастиц к гидравлическому диаметру микроканала, морфология поверхности и, следовательно, поведение потока при кипении (в частности, плотность активных центров нуклеации, поверхностное натяжение и смачиваемость) могут изменяться как в положительную, так и в отрицательную сторону.

2.2. Влияние наножидкостей на критический тепловой поток при двухфазном течении в мини- и микроканалах

На рис. 18 представлены режимы кипения в объеме и тепловые потоки с КТП при возрастающих перегревах поверхности. Поверхностный перегрев – это разница между температурой поверхности и температурой насыщения жидкости. Также показаны высокоскоростные и инфракрасные изображения зародышей и пленочного кипения наножидкости графен–вода. По мере увеличения перегрева происходит эволюция процесса кипения, начиная с естественной конвекции, через пузырьковое кипение, переходный режим и затем после достижения минимального теплового потока до пленочного кипения. КТП – это максимальный тепловой поток, получаемый в конце режима пу-

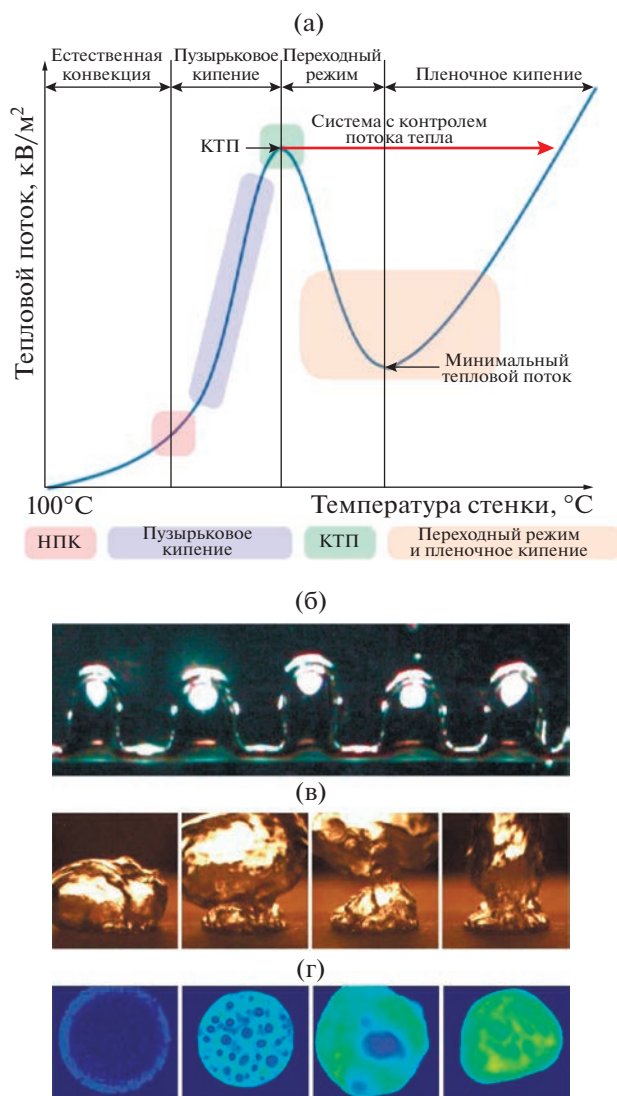


Рис. 18. Схема режимов кипения и KTP (а) и фотографии высокоскоростной съемки (б)–(г) режимов кипения наножидкости графен–вода (по данным [89]): (б) – пленочное кипение; (в) – пузырьковое кипение; (г) – инфракрасная съемка пузырькового кипения.

зрышкового кипения, и обычно после прохождения KTP тепловой поток резко снижается, если он не регулируется. Пузырьковое кипение известно как наиболее желательный и эффективный механизм теплообмена при кипении, поскольку максимальный тепловой поток может быть получен при относительно низком перегреве по сравнению с другими режимами. Таким образом, увеличение KTP при теплообмене при кипении для тепловых систем может способствовать созданию более эффективных и компактных конструкций систем охлаждения в установках кондиционирования воздуха, ядерных реакторах и т.д. Для использования пузырькового кипения в практических приложениях необходимо, чтобы подводимый поток тепла был меньше критического, поскольку

коэффициент теплообмена при кипении резко значительно снижается после точки KTP из-за потери контакта между жидкостью и твердой поверхностью, вызванной локальным прогоранием или пересыханием поверхности нагрева [82]. Предел KTP зависит от теплофизических свойств рабочего тела, величины теплового потока, условий эксплуатации и поверхностей теплообмена, поэтому важно понимать предел KTP, чтобы избежать перегрева, прогорания или других форм катастрофического нарушения работы при кипении.

В течение многих лет исследователи стремились увеличить предел KTP при кипении, чтобы повысить характеристики теплообмена и снизить эксплуатационные расходы с использованием более эффективных рабочих жидкостей. Именно здесь наножидкости могут сыграть решающую революционную роль в теплообмене за счет повышения предела KTP при кипении.

На сегодняшний день проведено множество исследований влияния наножидкостей на KTP при кипении в объеме или при кипении в конвективном потоке в стандартных каналах. Другие исследователи экспериментально изучали локальный тепловой поток с использованием наножидкостей для кипения потока в мини- и микроканалах, однако они не исследовали влияние наножидкостей на KTP. Лишь несколько работ [74, 75, 77] посвящены влиянию наножидкостей на KTP при двухфазном кипении потока в мини- и микроканалах, и в них сообщается о значительном повышении KTP при использовании наножидкостей по сравнению с базовой жидкостью. В [74] говорится о максимальном увеличении KTP (на 51%) при кипении в переохлажденном потоке при объемной концентрации наночастиц 0.1%. Как показано на рис. 19, KTP растет по мере увеличения концен-

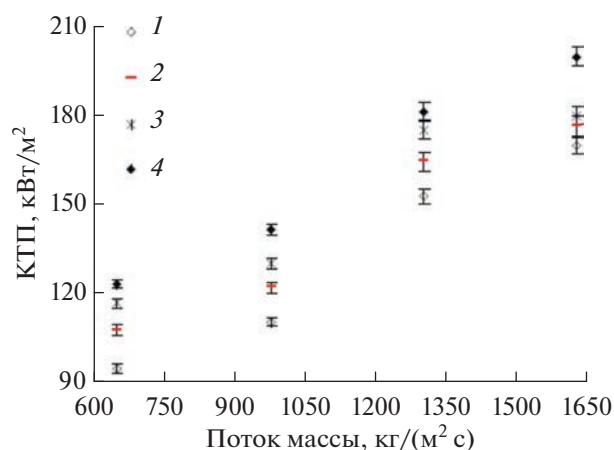


Рис. 19. KTP при изменении потока массы в микроканале (входной недогрев – 45°C) для деионизованной воды (1) и наножидкостей с различными концентрациями частиц алюминия [77]: 2 – 0.001 об. %, 3 – 0.01, 4 – 0.1.

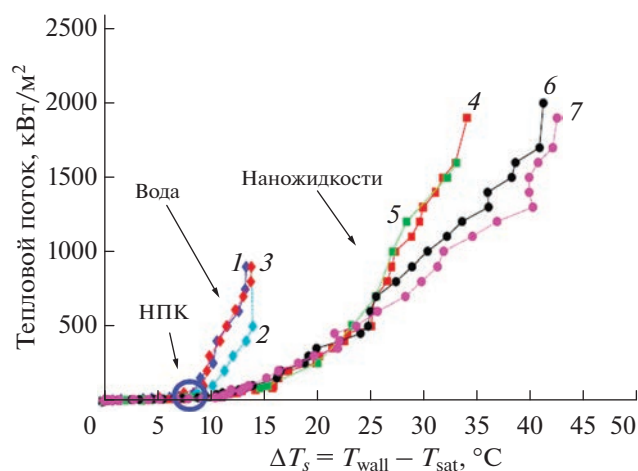


Рис. 20. Кривые кипения в объеме [91]: 1 – деионизованная вода, эксперимент № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – наножидкость 0.1 об. % кремния–вода, эксперимент № 1; 5 – № 2; 6 – 0.01 об. % алмаза–вода, № 1; 7 – № 2.

трации частиц в наножидкости при том же массовом потоке и низких объемных концентрациях. Также видно, что КТП увеличивается с ростом потока массы и начального недогрева внутри микроканала [77] за счет введения наночастиц, что существенно изменяет динамику пузырьков. При кипении наножидкостей в микроканалах в потоке наблюдалось большее количество пузырьков и меньшее время их жизни [74]. Сообщается, что увеличение КТП при использовании наножидкостей связано с более низкой вероятностью локального высыхания под замкнутым пузырем из-за меньшего времени роста пузырей. Кроме того, установлено, что краевой угол меньше у тех пузырьков, которые образуются в наножидкостях при данном объеме пузырьков [75]. Как только некоторые наночастицы осаждаются на поверхность, формируется слой пористых структур, который становится более толстым и уплотненным. В результате смачиваемость, однородность и шероховатость поверхности при кипении наножидкостей изменяются. Таким образом, из литературы [60, 75, 90] можно сделать вывод, что осаждение наночастиц и модифицированная морфология поверхности из-за наножидкостей являются основными причинами различного поведения при кипении наножидкостей, а основная причина повышения КТП при использовании наножидкостей – улучшение смачиваемости поверхности с помощью наножидкостей при кипении потока.

К сожалению, в литературе не приводятся кривые кипения базовой жидкости и наножидкости и не сравниваются для двухфазного течения наножидкостей в мини- и микроканалах. Чтобы лучше оценить влияние наножидкостей на характеристики кипения и КТП, важно выяснить, в каком направлении (вправо или влево) смещается

кривая кипения. Чтобы учесть значение направления сдвига кривой кипения, увеличение КТП во время кипения в объеме наножидкостей приведено на рис. 20 в виде кривых кипения в объеме. Следует отметить, что увеличение КТП во время кипения в потоке наножидкости во многом связано со смачиваемостью поверхности, что аналогично росту КТП при кипении в объеме наножидкости [90–92]. В отличие от КТП при кипении в потоке наножидкости, для исследования увеличения КТП при кипении наножидкости в объеме проведено множество экспериментов. Следовательно, требуются дальнейшие экспериментальные исследования по увеличению КТП при кипении потока наножидкости, чтобы лучше понять механизмы кипения потока наножидкости.

На рис. 20 показаны кривые кипения в объеме для семи экспериментов, включая три эксперимента с деионизированной водой, два с наножидкостями с 0.01 и 0.1 об. % алмаза в воде и два с 0.01 и 0.1 об. % кремнезема в воде. В [91] исследовано пузырьковое кипение и характеристики КТП для чистой воды и наножидкостей с низкой концентрацией частиц с помощью инфракрасной термометрии. Направления смещения кривых кипения наножидкостей в объеме относительно кривых для чистой воды позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, значения КТП заметно выше, чем у чистой воды. Во-вторых, режим естественной конвекции для наножидкостей оказывается несколько более длительным, а начало пузырькового кипения (НПК) задерживается или требует более высоких температур поверхности кипения. В-третьих, поскольку кривые кипения наножидкостей существенно сдвинуты вправо по сравнению с кривыми для воды, ожидается, что эффективные КТО пузырькового кипения для всех наножидкостей будут ниже в соответствии с $h = q'' / (T_w - T_{\text{sat}})$. Аналогичные экспериментальные результаты по направлению смещения кривой кипения наножидкостей можно найти и в других работах [92–94].

Из приведенного выше обсуждения можно сделать вывод, что желательное направление сдвига кривой кипения для достижения лучших характеристик кипения – влево, которое при этом сопровождается верхним пиком критического теплового потока.

2.3. Влияние наножидкостей на паросодержание

Показано, что локальное паросодержание увеличивается вдоль канала с ростом концентрации наночастиц и уменьшением массового потока. В [67, 76] исследовалось влияние наночастиц на локальное паросодержание в мини- и микроканалах (табл. 3). На рис. 21 показаны вариации локального паросодержания вдоль микроканала для наножидкостей медь–вода и серебро–вода при различных концентрациях в сравнении с базовым флюидом (чистая вода).

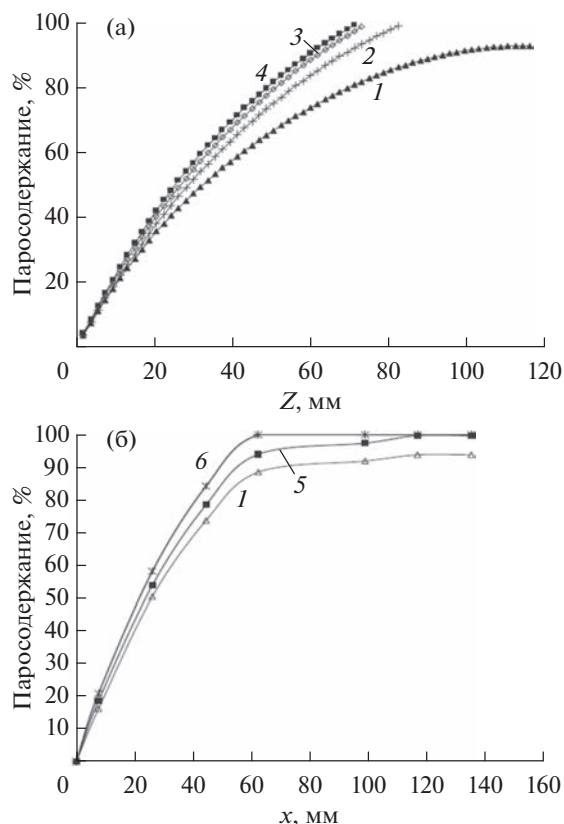


Рис. 21. Локальные паросодержания вдоль миниканала для воды (1) и наножидкостей: (а) — с наночастицами меди [67] при различных концентрациях: 2 — 5 мг/л, 3 — 10, 4 — 50; (б) — серебра [76]: 5 — 25 мг/л, 6 — 50.

2.4. Влияние наножидкостей на падение давления

Существуют противоречивые тенденции среди немногих исследований, перечисленных в табл. 3, в которых изучалось падение давления при двухфазном кипении потока наножидкости в мини- и микроканалах.

В работе [67] измерено падение давления на входе и выходе из параллельных каналов при кипении в вынужденном течении наножидкости Cu —вода при очень малых объемных концентрациях частиц. Локальный перепад давления получен из экспериментальных результатов для локальных температур поверхности и локального паросодержания. Сообщалось, что падение давления значительно увеличивалось с ростом концентрации наночастиц из-за высокой вязкости наножидкости по сравнению с водой. На рис. 22 показано изменение перепадов давления в наножидкости Cu —вода при трех различных концентрациях частиц (5, 10 и 50 мг/л) в зависимости от паросодержания. При одинаковом паросодержании локальные перепады давления больше при высоких концентрациях наночастиц, чем при более низких концентрациях и в воде без наночастиц. Однако в [68, 69] сообщается, что перепады давления при использовании наножидкостей

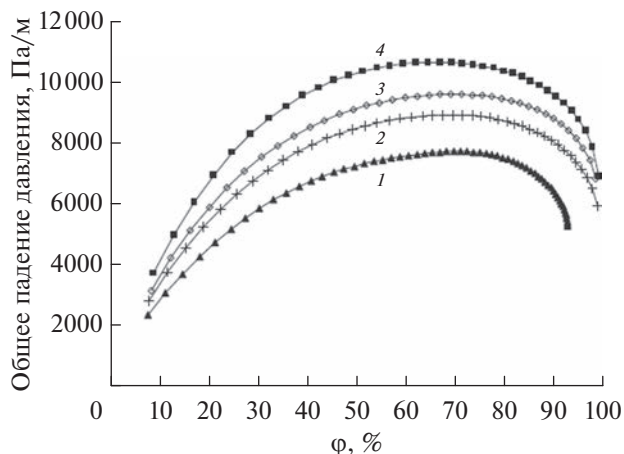


Рис. 22. Влияние концентрации наночастиц в наножидкости медь—вода на падение давления [67]: 1 — чистая вода, 2 — 5 мг/л, 3 — 10, 4 — 50.

Al_2O_3 —вода обычно ниже, чем у воды, как показано на рис. 23, и уменьшаются с увеличением объемной концентрации частиц.

2.5. Влияние наножидкостей на устойчивость кипения в потоке

Подобно тенденциям, сообщаемым о влиянии наножидкостей на коэффициент теплообмена при кипении, мнения о влиянии наночастиц на устойчивость течения при кипении оказываются в литературе противоречивыми, и поэтому нужны дальнейшие исследования, сопровождаемые более надежными, длительными экспериментами с хорошей повторяемостью, чтобы была установлена окончательная тенденция.

Среди немногих исследований по этому вопросу, которые можно найти в литературе, в [68, 69, 71] сообщается, что присутствие наночастиц вы-

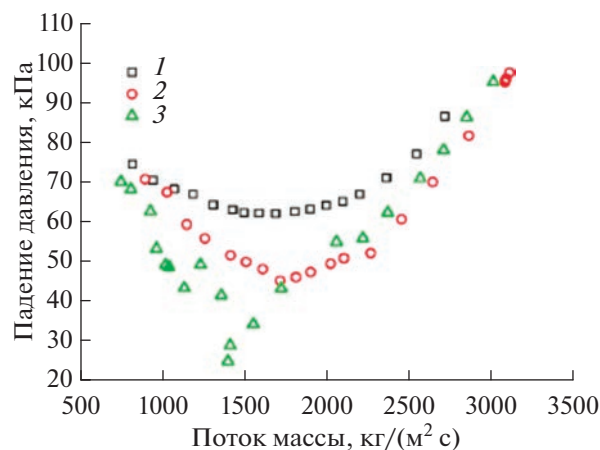


Рис. 23. Влияние концентрации наночастиц в наножидкости Al_2O_3 —вода на падение давления при тепловом потоке $q = 26.23 \text{ Вт/см}^2$ [69]: 1 — чистая вода, 2 — 0.01 об. %, 3 — 0.1.

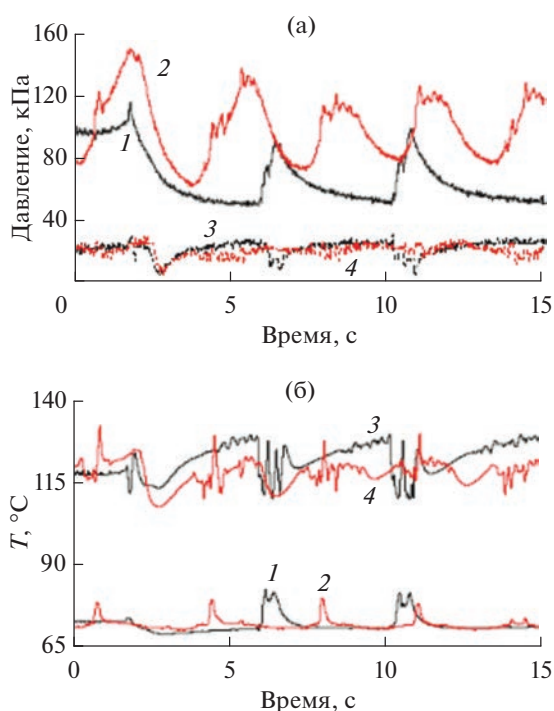


Рис. 24. Изменения входного (1, 2) и выходного (3, 4) давления воды (1, 3) и наножидкости (2, 4) с 0.01 об. % алюминия в микроканале при $q = 175 \text{ кВт/м}^2$ и потоке массы $1630 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$ (а); (б) — изменения входной температуры (1, 2) и температуры поверхности в самой горячей точке (3, 4) для воды (1, 3) и наножидкости (2, 4) при тех же условиях [75].

зывало меньшие колебания температуры и давления, а также задерживало начало неустойчивости потока (ННП), стабилизируя течение кипения в большей степени по сравнению с кипением чистой воды, или сообщалось об отсутствии серьезных проблем, связанных с суспензиями с наночастицами и кипением в потоке в мини- и микроканалах. Напротив, в [73–75, 77, 78] показано, что частота и амплитуда флуктуаций, особенно давления и перепада давления, больше для кипения в потоке наножидкостей по сравнению с таковыми для базовой жидкости. Вместе с тем авторы [72] рекомендовали не использовать наночастицы для двухфазного охлаждения микроканальных радиаторов. Сообщается, что, как только происходит кипение, наночастицы начинают оседать в довольно большие кластеры вблизи выхода из микроканала из-за локализованного испарения. Быстрое распространение такого явления кластеризации вверх по потоку предотвращает попадание теплоносителя в радиатор и впоследствии приводит к катастрофическому отказу системы [72].

Неустойчивость двухфазного потока при кипении обычно возникает из-за взаимодействия между внешними и внутренними характеристиками потока и может быть разделена на статическую и динамическую неустойчивости [95, 96].

Статические неустойчивости возникают, когда новые рабочие характеристики возмущенного двухфазного кипящего потока асимптотически стремятся к условиям, отличным от исходных. Например, неустойчивость Ледингега является одной из наиболее распространенных статических неустойчивостей. Второй вид неустойчивости двухфазного потока — динамическая неустойчивость — возникает, когда взаимодействие и запаздывающая обратная связь между инерцией и сжимаемостью потока играют решающую роль в стимулировании неустойчивости потока. Динамические неустойчивости в свою очередь можно разделить на три категории: колебания перепада давления, колебания волны плотности и тепловые колебания [95–97]. В настоящем обзоре больше внимания уделено динамическим неустойчивостям, состоящим в основном из двух типов (перепадов давления и тепловых (температурных) колебаний), поскольку акустические колебания оказывают незначительное влияние на двухфазное течение [68, 98].

Как сообщается в [74, 75, 77], амплитуда и частота колебаний давления на входе для наножидкости с оксидом алюминия больше, чем у базовой жидкости (воды). Рис. 24, адаптированный из [75], иллюстрирует два типа динамической неустойчивости в микроканале, связанные с изменениями давления на входе и выходе, а также изменениями температуры самой горячей поверхности и температуры на входе при 0.01 об. % оксида алюминия. Эксперимент [75] проведен для диапазона низких массовых расходов от 600 до $1950 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$ с низким выходным паросодержанием (до 18%). Максимальная температура поверхности микроканала в экспериментах составляла 150°C . Согласно рис. 24а, присутствие наночастиц вызывает более сильные колебания давления с более высокими значениями и частотами, а это означает, что введение наночастиц может существенно повлиять на динамику пузырьков. Прямые визуальные наблюдения на выходе из канала в [52] выявили большее количество пузырьков с более коротким временем жизни при кипении потока наножидкостей. Однако количественный анализ режима течения на выходе из канала в экспериментах [52] не проводился. Авторы [74, 75, 77] также наблюдали, что значения изменения давления для наножидкости с оксидом алюминия даже больше, чем перепад давления вдоль канала. Считается, что флуктуации давления возникают из-за быстрого роста пузырьков внутри ограниченного микроканала. Такие большие колебания давления могут вызывать большие колебания температуры насыщения, что взаимосвязано с изменениями режима течения и впоследствии влияет на механизм кипения. Наличие длинных пузырей с высокой частотой колебаний также отражается в колебаниях температуры на входе, как показано на рис. 24б. Считается, что циклические изменения входного давления и температуры связаны с обратным течением жидкости. Тем не менее такое поведение характерно для двухфазных те-

чений в микроканалах, что приводит к образованию замкнутых пузырьков [75]. В исследованиях [74, 75] наблюдалась общая тенденция к ослаблению колебаний температуры на входе в микроканал при увеличении массового расхода. Кроме того, имел место большой разброс входной мощности, что, как предполагается, является следствием изменений сопротивления, вызванных температурным эффектом.

В этом контексте авторы [68, 69] сообщили о некоторых противоречивых результатах, указывающих на то, что наножидкости с низкой концентрацией частиц значительно уменьшают амплитуду колебаний двухфазного потока и подавляют ННП без вредных эффектов осаждения наночастиц.

Авторы [69] провели эксперименты с водными наножидкостями с 0.01 и 0.1 об. % оксида алюминия при следующих рабочих условиях: диапазон температур на входе — 80.4–90.6°C, диапазон массовых потоков — 680–3100 кг/(м² с), максимальный тепловой поток — 40.6 Вт/см², максимальное термодинамическое качество на выходе — 0.05 (5%). На рис. 25 представлены измерения [69] динамической неустойчивости, включая зависящие от времени изменения давления на входе и выходе, мощность насоса, температуры на входе и выходе, для чистой воды и наножидкости с содержанием оксида алюминия 0.1 об. %. Амплитуды колебаний для чистой воды (рис. 25а) оказались больше, чем для наножидкости (рис. 25б), что предполагает возможное подавление и смягчение колебаний двухфазного потока при использовании наножидкости. Авторы [69] пришли к выводу, что присутствие наночастиц задерживает НПК, а затем подавляет ННП. Кроме того, они считают, что степень этой задержки и подавления соизмерима с концентрацией наночастиц [69]. Предполагалось, что эти данные связаны с изменениями смачиваемости поверхности и доступными центрами зародышеобразования вследствие осаждения частиц на поверхность микроканалов, а также меньшей толщины теплового пограничного слоя, возникающего в результате сдвигового перераспределения наночастиц. Авторы [69] также пришли к выводу, что для наножидкостей преобладает неустойчивость перепада давления, сопровождающаяся меньшими колебаниями температуры, давления и массового потока.

В [68] также сообщается об аналогичной тенденции, наблюдаемой в [69]. Эксперименты [68] проведены с водной наножидкостью с 0.052 об. % оксида алюминия при следующих рабочих условиях: массовые потоки — 171, 285 и 401 кг/(м² с), диапазон тепловых потоков — 0–1000 Вт/см², температура насыщения — около 100°C. Отмечено, что в базовой жидкости (чистой воде) размер пузырьков больше, когда начинается кипение, что вызывает большее возмущение потока и большие амплитуды колебаний. Соответственно, ННП наступает раньше, чем у наножидкостей (рис. 26).

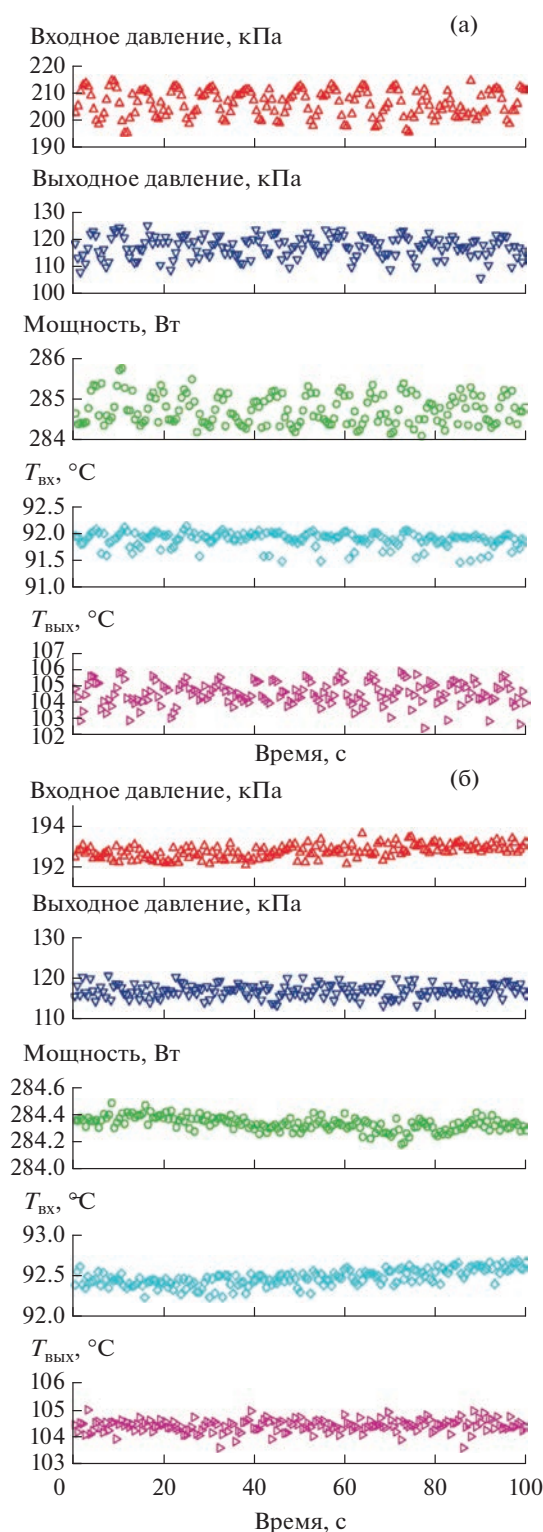


Рис. 25. Изменения входного и выходного давления, мощности и входной и выходной температуры: (а) — чистой воды при массовом потоке 1054.4 кг/(м² с), тепловом потоке 29.9 Вт/см², температуре насыщения 91.9°C; (б) — наножидкости с содержанием 0.1 об. % частиц алюминия при потоке массы 1065.9 кг/(м² с), потоке тепла 29.9 Вт/см², температуре насыщения 92.5°C [69].

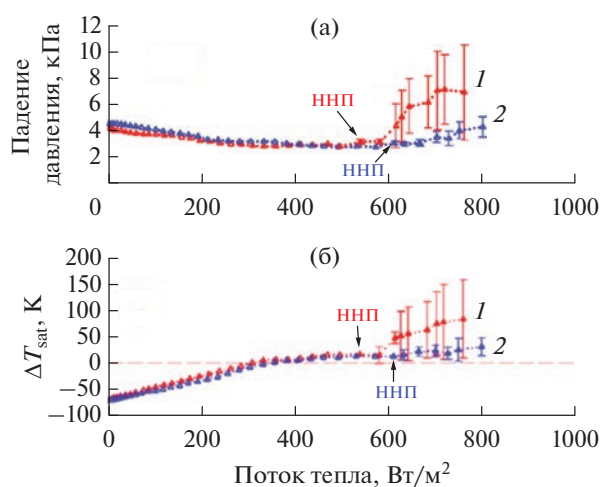


Рис. 26. Падение давления (а) и разница температур поверхности и насыщения жидкости (б) в зависимости от теплового потока при $T_{\text{вх}} = 27^\circ\text{C}$ [68]: 1 – чистая вода, поток массы – $285.4 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$; 2 – наножидкость, 286.4 .

Напротив, для наножидкостей кипение потока было постоянно стабильным или квазистабильным. В [68] замечено, что при использовании наножидкостей миниатюрные пузырьки были основной структурой потока в микроканалах, но эти пузырьки никогда не сливались друг с другом.

3. ПРЕДЛОЖЕНИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ БУДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Принимая во внимание сообщаемые противоречивые тенденции для коэффициента теплопередачи, перепада давления и стабильности потока, одной из основных проблем можно считать достоверность данных о кипении двухфазного потока. В связи с этим необходимы тщательные и продолжительные эксперименты с повторением в дальнейших исследованиях для получения надежных и воспроизводимых данных о теплообмене в стабильных условиях эксплуатации, в том числе в контролируемых условиях с низкой степенью неопределенности. Также настоятельно рекомендуется сначала провести однофазные эксперименты до начала испытаний на кипение потока.

Показатель тепловых потерь является одним из важнейших факторов, существенно влияющих на надежность и точность измерения паросодержания в экспериментах по кипению в потоке [99]. Измерение паросодержания в свою очередь играет ключевую роль в определении локального коэффициента теплообмена при кипении потока [100]. Соответственно, для точного исследования влияния паросодержания на коэффициент теплообмена при кипении потока большое значение имеют точная оценка тепловых потерь и последующая калибровка запасов скрытой теплоты.

Следующий обязательный шаг – сравнение результатов кипения базовых жидкостей (например, воды) с результатами других исследований и экспериментальными корреляциями в литературе. Исследователи могут инициировать процессы сбора и анализа данных по кипению потока наножидкостей, чтобы сравнить эффективность с их результатами кипения потока базовой жидкости.

После проведения экспериментов с кипением потока настоятельно рекомендуется воспользоваться надлежащей методикой определения характеристик для изучения и сравнения картины осаждения наночастиц на внутренней поверхности экспериментального мини- или микроканала для различных размеров наночастиц, а также для базовой жидкости. Поскольку наночастицы разных размеров могут образовывать различные текстуры поверхности и вызывать изменения в морфологии, это, следовательно, будет в огромной степени влиять на характеристики кипения за счет изменения плотности активных центров зародышеобразования, поверхностного натяжения и смачиваемости.

На поведение теплопередачи влияют многие другие параметры, такие как объемная концентрация, размер наночастиц, геометрия мини- и микроканалов (в основном включает в себя форму, гидравлический диаметр, соотношение сторон, покрытие и коэффициенты поверхностного трения), базовая жидкость, режим течения, скорость потока, температура процесса и входные эффекты. До сих пор нет четкого понимания данных параметров, что указывает на необходимость дальнейших эмпирических исследований. Помимо ограниченного количества экспериментальных работ по этой теме, также существует очень мало исследований по моделированию двухфазного кипения потока наножидкостей в мини- и микроканалах. Необходима дальнейшая работа, чтобы сосредоточить внимание на результатах новых моделей и корреляций для точного прогнозирования теплообмена при кипении двухфазного потока с небольшими отклонениями, а затем разработать общие корреляции для использования в практических (промышленных) приложениях.

В большинстве исследований в данной области сообщается о пористом характере осадений наночастиц на поверхности нагревателя после интенсивного кипения наножидкостей. Предполагается, что получаемый пористый слой ответственен за рост критического теплового потока [73, 93]. Если это так, можно также рекомендовать дальнейшие исследования модификации поверхности для улучшения теплообмена при кипении двухфазного потока. Поверхность, покрытая наночастицами, может обладать значительными преимуществами [101, 102], начиная от увеличения КТП и заканчивая устранением существующих опасений по поводу возможного засорения/блокировки проходного сечения, вызванно-

го наночастицами, а также опасений по поводу нежелательных изменений в морфологии поверхности кипения в результате различных режимов осаждения. Однако важно отметить, что у такой пористой поверхности низкая прочность и в настоящее время она не может быть достаточно надежной. Кроме того, по-прежнему необходима лучшая оценка характеристик слоя наночастиц и процесса нанесения покрытия на поверхность нагревателя, чтобы оптимизировать процесс покрытия наночастицами для применений теплообмена с кипящим потоком.

Использование внешнего магнитного поля для наножидкостей в последнее время привлекло огромное внимание, поскольку оно может влиять как на свойства наножидкостей, так и на управление потоком жидкости для широкого круга важных приложений, таких как управление потоком в микрофлюидных цепях, приложения для доставки лекарств или другие важные биомедицинские приложения. Магнитные наножидкости, также известные как феррожидкости, представляют собой коллоидные суспензии, содержащие магнитные наночастицы со средним диаметром 10 нм и жидкую фазу-носитель для создания различных структур из наночастиц [103, 104]. Таким образом, эффективную теплопроводность наножидкостей можно регулировать путем соответствующего управления внешним магнитным полем. Также допустимо использовать внешнее магнитное поле в качестве “привода” феррожидкостей, так что этот вид наножидкостей сможет двигаться по градиенту магнитного поля с возможностью создания микронасоса без каких-либо движущихся частей. Влияние структуры частиц на другие эффективные свойства наножидкостей, особенно на вязкость, удельную теплоемкость, смачиваемость и поверхностное натяжение, также необходимо тщательно оценивать, поскольку выигрыш от теплопроводности может быть компенсирован нежелательными эффектами вязкости и удельной теплоемкости. Будущие исследования также должны быть больше сосредоточены на связи между реологией и термическими свойствами, равно как и на взаимодействиях наночастиц с жидкостью и поверхностью. Либо использование феррожидкостей, подвергаемых воздействию внешнего магнитного поля для управления характеристиками потока жидкости, либо использование хорошо спроектированных поверхностей, покрытых наночастицами, либо и то, и другое можно рассматривать как альтернативу для уменьшения агрегации частиц и предотвращения закупорки канала для потока, при этом все еще обладающую достоинствами улучшения КТП и повышения коэффициента теплообмена при кипении потока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение кипения наножидкостей в микроканалах все еще находится в зачаточном состоянии.

В то время как большинство исследований сосредоточены либо на кипении в объеме, либо на кипении потока в обычных каналах, на сегодняшний день проведено ограниченное количество исследований по кипению потока наножидкостей в мини- и микроканалах. Судя по наблюдениям, в этих исследованиях имеется качественное согласие по поводу увеличения критического теплового потока с использованием наножидкостей при кипении двухфазного потока в мини- и микроканалах. Однако существуют противоречивые тенденции, особенно для коэффициента теплообмена при кипении, двухфазного перепада давления, устойчивости течения. Помимо неоднозначности в отношении надежности и достоверности собранных данных о теплообмене при кипении, ключ к выяснению противоречий, отраженных в литературе по коэффициенту теплообмена при кипении, может заключаться в различных схемах осаждения наночастиц разного размера на внутреннюю поверхность трубки. Размер, форма и материал наночастиц, а также отношение размера наночастиц к гидравлическому диаметру канала оказывают влияние на характер осаждения и текстуру поверхности, что в свою очередь впоследствии может влиять на плотность активных центров зародышеобразования, поверхностное натяжение и смачиваемость. Следовательно, изучение и сравнение моделей осаждения с помощью различных методов необходимо для исследования характеристик теплообмена при кипении наножидкостей в микроканалах.

На основе собранных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что двухфазное кипение наножидкостей в мини- и микроканалах способствует вероятному улучшению характеристик теплообмена при использовании наножидкостей с частицами оксидов металлов или металлических наночастиц с очень низкими объемными концентрациями (например, ≤ 0.05 об. %), а отношение размера наночастиц к гидравлическому диаметру канала обычно меньше 0.5×10^{-4} . Другим предполагаемым подходом к интенсификации теплообмена при кипении в потоке является модификация поверхности путем покрытия наночастицами без использования наножидкостей в качестве рабочей жидкости, чтобы снизить вероятность возможного засорения, а также нежелательного изменения морфологии поверхности при кипении наножидкостей в микроканальных радиаторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kandlikar S.G., Garimella S., Li D., Colin S., King M.* Heat Transfer and Fluid Flow in Minichannels and Microchannels. Elsevier, 2006.
2. *Kandlikar S.G., Steinke M.E.* Examples of Microchannel Mass Transfer Processes in Biological Systems // Proc. 1st Int. Conf. Minichannels and Microchannels. Rochester, N.Y., April 24–25. ASME. 2003. Paper ICMM2003-1124. P. 933.

3. *Mehendale S.S., Jacobi A.M., Shah R.K.* Fluid Flow and Heat Transfer at Micro- and Meso-Scales with Applications to Heat Exchanger Design // *Appl. Mech. Rev.* 2000. V. 53. P. 175.
4. *Kandlikar S.G., Grande W.G.* Evolution of Microchannel Flow Passages – Thermohydraulic Performance and Fabrication Technology // *Heat Transfer Eng.* 2003. V. 24. P. 3.
5. *Cheng P., Wu H.Y., Hong F.J.* Phase-change Heat Transfer in Microsystems // *J. Heat Transfer. ASME.* 2007. V. 129. P. 101.
6. *Wen D., Lin G., Vafaei S., Zhang K.* Review of Nanofluids for Heat Transfer Applications // *Particuology.* 2009. V. 7. P. 141.
7. *Choi S.U.S., Eastman J.A.* Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles // *Proc. Int. Mech. Engineering Congress and Exposition, ASME.* San Francisco, CA, USA. 12–17 November. 1995.
8. *Henderson K., Park Y.G., Liu L., Jacobi A.M.* Flow-boiling Heat Transfer of R-134a-based Nanofluids in a Horizontal Tube // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2010. V. 53. P. 944.
9. *Barber J., Brutin D., Tadrist L.* A Review on Boiling Heat Transfer Enhancement with Nanofluids // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. V. 6. P. 280.
10. *Ali N., Teixeira J.A., Addali A.* A Review on Nanofluids: Fabrication, Stability, and Thermophysical Properties // *J. Nanomaterials.* 2018. V. 2018. 6978130.
11. *Choi S.U.S., Eastman J.A.* Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles. Argonne National Lab., US Department of Energy, 1995.
12. *Czaplicka N., Grzegórska A., Wajs J., Sobczak J., Rogala A.* Promising Nanoparticle-based Heat Transfer Fluids – Environmental and Techno-economic Analysis Compared to Conventional Fluids // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 17. P. 9201.
13. *Timofeeva E.V.* Nanofluids for Heat Transfer – Potential and Engineering Strategies // *Two Phase Flow, Phase Change and Numerical Modeling.* 2011. <https://doi.org/10.5772/22158>
14. *Noori T., Ghangrekar M.M., Mitra A., Mukherjee C.K.* Enhanced Power Generation in Microbial Fuel Cell Using MnO₂ Catalyzed Cathode Treating Fish Market Wastewater // *Int. Conf. Recent Advances in Bio-energy Research (ICRABR).* Kapurthala, India. March 14–17. 2015.
15. *Said Z., Saidur R.* Thermophysical Properties of Metal Oxides Nanofluids. In: *Nanofluid Heat and Mass Transfer in Engineering Problems* / Ed. Kandelousi M.S. London: InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/65610>
16. *Li Z., Sarafraz M.M., Mazinani A., Hayat T., Alsulami H., Goodarzi M.* Pool Boiling Heat Transfer to CuO–H₂O Nanofluid on Finned Surfaces // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2020. V. 156. P. 119780.
17. *Nakhchi M.E., Esfahani J.A.* Numerical Investigation of Turbulent Cu–Water Nanofluid in Heat Exchanger Tube Equipped with Perforated Conical Rings // *Adv. Powder Technol.* 2019. V. 30. P. 1338–1.
18. *Hadavand M., Yousefzadeh S., Akbari O.A., Pourfattah F., Nguyen H.M., Asadi A.* A Numerical Investigation on the Effects of Mixed Convection of Ag–Water Nanofluid inside a Sim-circular Lid-driven Cavity on the Temperature of an Electronic Silicon Chip // *Appl. Therm. Eng.* 2019. V. 162. P. 114298.
19. *Anu Mary Ealia S., Saravanakumar M.P.* A Review on the Classification, Characterization, Synthesis of Nanoparticles and Their Application // *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering.* 2017. V. 263. P. 032019.
20. *Xie H.Q., Wang J., Xi T., Liu Y., Ai F.* Thermal Conductivity Enhancement of Suspensions Containing Nanosized Alumina Particles // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 4568.
21. *Kim S.H., Choi S.R., Kim D.* Thermal Conductivity of Metal-oxide Nanofluids: Particle Size Dependence and Effect of Laser Irradiation // *Trans. ASME C.* 2007. V. 129. P. 298.
22. *Li C.H., Peterson G.P.* The Effect of Particle Size on the Effective Thermal Conductivity of Al₂O₃–Water Nanofluids // *J. Appl. Phys.* 2007. P. 101044312.
23. *Chon C.H., Kihm K.D.* Empirical Correlation Finding the Role of Temperature and Particle Size for Nanofluid (Al₂O₃) Thermal Conductivity Enhancement // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 153107.
24. *Yu W.H., France D.M., Routbort J.L., Choi S.U.* Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements // *Heat Transfer Eng.* 2008. V. 29. P. 432.
25. *Beck M.P., Yuan Y., Warriar P., Teja A.S.* The Effect of Particle Size on the Thermal Conductivity of Alumina Nanofluids // *J. Nanopart. Res.* 2009. V. 11. P. 1129.
26. *Lu W.Q., Fan Q.M.* Study for the Particle's Scale Effect on Some Thermophysical Properties of Nanofluids by a Simplified Molecular Dynamics Method // *Eng. Anal. Boundary Elem.* 2008. V. 32. P. 282.
27. *Gang C., Yu W., Singh D., Cookson D., Routbort J.* Application of SAXS to the Study of Particle-size-dependent Thermal Conductivity in Silica Nanofluids // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 1109.
28. *Lee J.H., Lee S.H., Jang S.P.* Do Temperature and Nanoparticle Size Affect the Thermal Conductivity of Alumina Nanofluids? // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 161908.
29. *Pryazhnikov M.I., Minakov A.V., Rudyak V.Y., Guzei D.V.* Thermal Conductivity Measurements of Nanofluids // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2017. V. 104. № 1. P. 1275.
30. *Zhu H.T., Zhang C.Y., Tang Y.M., Wang J.X.* Novel Synthesis and Thermal Conductivity of CuO Nanofluid // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 4. P. 1646.
31. *Keblinski P., Prasher R., Eapen J.* Thermal Conductance of Nanofluids: Is the Controversy Over? // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 1089.
32. *Rudyak V.Y., Belkin A.A.* Simulation of Transport Coefficients // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2010. V. 1. № 1. P. 156.
33. *Rudyak V.Y., Belkin A.A., Tomilina E.A.* On the Thermal Conductivity of Nanofluids // *Tech. Phys. Lett.* 2010. V. 36. № 14. P. 49.
34. *Pozhar L.A.* Structure and Dynamics of Nanofluids: Theory and Simulations to Calculate Viscosity // *Phys. Rev. E.* 2000. V. 61. P. 1432.
35. *Chang H., Jwo C.S., Lo C.H., Tsung T.T.* Rheology of CuO Nanoparticle Suspension Prepared by ASNSS // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005. V. 10. P. 128.
36. *McPhie M.G., Daivis P.J., Snook I.K.* Viscosity of a Binary Mixture: Approach to the Hydrodynamic Limit // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. P. 031201.
37. *Imofeeva E.V., Gavrilov A.N., McCloskey J.M., Tolmachev Y.V., Sprunt S., Lopatina L.M., Selinger J.V.* Thermal Conductivity and Particle Agglomeration in

- Alumina Nanofluids: Experiment and Theory // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. P. 061203.
38. Conway B.E., Dobry-Duclaux A. Viscosity of Suspensions of Electrically Charged Particles and Solutions of Polymeric Electrolyte // Rheology: Theory and Applications. 1960. V. 3. P. 83.
39. Nguyen C.T., Desgranges F., Roy G., Galanis N., Mare T., Boucher S., Mintsa H.A. Temperature and Particle-size Dependent Viscosity Data for Water-based-nanofluids-hysteresis Phenomenon // Int. J. Heat Fluid Flow. 2007. V. 28. P. 1492.
40. Hashiba M., Okamoto H., Nurishi Y., Hiramtsu K. The Zeta-potential Measurement for Concentrated Aqueous Suspensions by Improved Electrophoretic Mass-transport Apparatus—Application to Al_2O_3 , ZrO_3 , and SiC Suspensions // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 2893.
41. Timofeeva E.V., Smith S.C., Yu W., France D.M., Singh D., Routbort J.L. Particle Size and Interfacial Effects on Thermo-physical and Heat Transfer Characteristics of Water-based α - SiC Nanofluids // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 215703.
42. Chen H.S., Yang W., He Y.R., Ding Y.L., Zhang L.L., Tan C.Q. Heat Transfer and Flow Behavior of Aqueous Suspensions of Titanate Nanotubes (Nanofluids) // Powder Technol. 2008. V. 183. P. 63.
43. Tseng W.J., Lin K.C. Rheology and Colloidal Structure of Aqueous TiO_2 Nanoparticle Suspensions // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 355. P. 186.
44. Ramesh G., Prabhu N. Review of Thermo-physical Properties, Wetting and Heat Transfer Characteristics of Nanofluids and Their Applicability in Industrial Quench Heat Treatment // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 334.
45. Ahammed N., Asirvatham L.G., Wongwises S. Effect of Volume Concentration and Temperature on Viscosity and Surface Tension of Graphene—Water Nanofluid for Heat Transfer Applications // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 123. P. 1399.
46. Elias M.M., Mahbubul I.M., Saidur R., Sohel M.R., Shahrul I.M., Khaleduzzaman S.S., Sadeghipour S. Experimental Investigation on the Thermo-physical Properties of Al_2O_3 Nanoparticles Suspended in Car Radiator Coolant // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2014. V. 54. P. 48.
47. Das S.K., Narayan G.P., Baby A.K. Survey on Nucleate Pool Boiling of Nanofluids: The Effect of Particle Size Relative to Roughness // J. Nanopart. Res. 2008. V. 10. P. 1099.
48. Das S.K., Putra N., Roetzel W. Pool Boiling Characteristics of Nano-fluids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46. P. 851.
49. Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W. Surface Wettability Change During Pool Boiling of Nanofluids and Its Effect on Critical Heat Flux // Int. J. Heat Mass Transfer. 2007. V. 50. P. 4105.
50. Kathiravan R., Kumar R., Gupta A. Characterization and Pool Boiling Heat Transfer Studies of Nanofluids // J. Heat Transfer. 2009. V. 131. P. 1.
51. Murshed S.M., Tan S.H., Nguyen N.T. Temperature Dependence of Interfacial Properties and Viscosity of Nanofluids for Droplet-based Microfluidics // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 1.
52. Jeong Y.H., Chang W.J., Chang S.H. Wettability of Heated Surfaces Under Pool Boiling Using Surfactant Solutions and Nano-fluids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2008. V. 51. P. 3025.
53. Peng H., Ding G., Hu H., Jiang W. Influence of Carbon Nanotubes on Nucleate Pool Boiling Heat Transfer Characteristics of Refrigerant-oil Mixture // Int. J. Therm. Sci. 2010. V. 49. P. 2428.
54. Khaleduzzaman S.S., Mahbubul I.M., Shahrul I.M., Saidur S. Effect of Particle Concentration, Temperature and Surfactant on Surface Tension of Nanofluids // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2013. V. 49. P. 110.
55. Moosavi M., Goharshadi E.K., Youssefi A. Fabrication, Characterization, and Measurement of Some Physicochemical Properties of ZnO Nanofluids // Int. J. Heat Fluid Flow. 2010. V. 31. P. 599.
56. Tanvir S., Qiao L. Surface Tension of Nanofluid-type Fuels Containing Suspended Nanomaterials // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 226.
57. Sefiane K., Skilling J., MacGillivray J. Contact Line Motion and Dynamic Wetting of Nanofluid Solutions // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 138. P. 101.
58. Vassallo P., Kumar R., Damico S. Pool Boiling Heat Transfer Experiments in Silica—Water Nano-fluids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. V. 47. P. 407.
59. Kim H., Kim J., Kim M.H. Effect of Nanoparticles on CHF Enhancement in Pool Boiling of Nano-fluids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2006. V. 49. P. 5070.
60. Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W. Effects of Nanoparticle Deposition on Surface Wettability Influencing Boiling Heat Transfer in Nanofluids // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 153107.
61. Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W. Study of Pool Boiling and Critical Heat Flux Enhancement in Nanofluids // Bull. Pol. Acad. Sci.: Tech. Sci. 2007. V. 55. P. 211.
62. Wen D. Mechanisms of Thermal Nanofluids on Enhanced Critical Heat Flux (CHF) // Int. J. Heat Mass Transfer. 2008. V. 51. P. 4958.
63. Wen D., Zhang L., He Y. Flow and Migration of Nanoparticle in a Single Channel // Heat Mass Transfer. 2009. V. 45. P. 1061.
64. Lee J., Yoon Y.J., Eaton J.K., Goodson K.E., Bai S.J. Analysis of Oxide (Al_2O_3 , CuO , and ZnO) and CNT Nanoparticles Disaggregation Effect on the Thermal Conductivity and the Viscosity of Nanofluids // Int. J. Precision Eng. Manufacturing. 2014. V. 15. P. 703.
65. Steinke M.E., Kandlikar S.G. An Experimental Investigation of Flow Boiling Characteristics of Water in Parallel Microchannels // J. Heat Transfer. 2004. V. 126. P. 518.
66. Kandlikar S.G. High Flux Heat Removal with Microchannels — A Roadmap of Opportunities and Challenges // Proc. 3rd Int. Conf. on Microchannels and Minichannels, Keynote Paper, ASME. Toronto, Canada. 2005. Jun. 13–15. Paper 75086.
67. Boudouh M., Gualous H.L., De Labacherie M. Local Convective Boiling Heat Transfer and Pressure Drop of Nanofluid in Narrow Rectangular Channels // Appl. Therm. Eng. 2010. V. 30. P. 2619.
68. Xu L., Xu J. Nanofluid Stabilizes and Enhances Convective Boiling Heat Transfer in a Single Microchannel // Int. J. Heat Mass Transfer. 2012. V. 55. P. 5673.
69. Yu L., Sur A., Liu D. Flow Boiling Heat Transfer and Two-Phase Flow Instability of Nanofluids in a Minichannel // J. Heat Transfer. 2015. V. 137. P. 051502-1.
70. Cheng P., Wu H.Y., Hong F.J. Phase-change Heat Transfer in Microsystems // J. Heat Transfer Trans. ASME. 2007. V. 129. P. 101.

71. Faulkner D., Khotan M., Shekarri R. Practical Design of a 1000 W/cm² Cooling System (High Power Electronics) // 19th IEEE Semi-Therm. Symposium. 2003. P. 223.
72. Lee J., Mudawar I. Assessment of the Effectiveness of Nanofluids for Single-Phase and Two-Phase Heat Transfer in Micro-channels // Int. J. Heat Mass Transfer. 2007. V. 50. P. 452.
73. Khanikar V., Mudawar I., Fisher T. Effects of Carbon Nanotube Coating on Flow Boiling in a Micro-channel // Int. J. Heat Mass Transfer. 2009. V. 52. P. 3805.
74. Vafaei S., Wen D. Critical Heat Flux (CHF) of Subcooled Flow Boiling of Alumina Nanofluids in a Horizontal Microchannel // J. Heat Transfer. 2010. V. 132. P. 102404-1.
75. Vafaei S., Wen D. Flow Boiling Heat Transfer of Alumina Nanofluids in Single Microchannels and the Roles of Nanoparticles // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. P. 1063.
76. Chehade A.A., Gualous H.L., Masson S.L., Fardoun F., Besq A. Boiling Local Heat Transfer Enhancement in Minichannels Using Nanofluids // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. P. 130.
77. Vafaei S., Wen D. Critical Heat Flux of Nanofluids Inside a Single Microchannel: Experiments and Correlations // Chem. Eng. Res. Design. 2014. V. 92. P. 2339.
78. Duursma G., Sefiane K., Dehaene A., Harmand S., Wang Y. Flow and Heat Transfer of Single and Two-Phase Boiling of Nanofluids in Microchannels // Heat Transfer Eng. 2015. V. 36. P. 1252.
79. Zhang C., Zhang L., Xu H., Wang D., Ye B. Investigation of Flow Boiling Performance and the Resulting Surface Deposition of Graphene Oxide Nanofluid in Microchannels // Exp. Therm. Fluid Sci. 2017. V. 86. P. 1.
80. Moreira T.A., Nascimento F.J., Ribatski G. An Investigation of the Effect of Nanoparticle Composition and Dimension on the Heat Transfer Coefficient During Flow Boiling of Aqueous Nanofluids in Small Diameter Channels (1.1 mm) // Exp. Therm. Fluid Sci. 2017. V. 89. P. 72.
81. Dong S., Jiang H., Xie Y., Wang X., Hu Z., Wang J. Experimental Investigation on Boiling Heat Transfer Characteristics of Al₂O₃–Water Nanofluids in Swirl Microchannels Subjected to An Acceleration Force // Chin. J. Aeronautics. 2019. V. 32. № 5. P. 1136.
82. Lee J., Mudawar I. Critical Heat Flux for Subcooled Flow Boiling in Micro-channel Heat Sinks // Int. J. Heat Mass Transfer. 2009. V. 52. P. 3341.
83. Thome J.R., Dupont V., Jacobi A.M. Heat Transfer Model for Evaporation in Microchannels. Part I: Presentation of the Model // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. V. 47. P. 3375.
84. Yarin L.P., Mosyak A., Hetsroni G. Fluid Flow, Heat Transfer and Boiling in Micro-Channels. Springer, 2009.
85. Wasan D.T., Hikalov A.D. Spreading of Nanofluids on Solids // Nature. 2001. V. 423. P. 156.
86. Chengara A., Nikolov A.D., Wasan D.T., Trokhymchuk A., Henderson D. Spreading of Nanofluids Driven by the Structural Disjoining Pressure Gradient // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 280. P. 192.
87. Diao Y.H., Liu Y., Wang R., Zhao Y.H., Guo L., Tang X. Effects of Nanofluids and Nanocoating on Thermal Performance of an Evaporator with Rectangular Micro-channels // Int. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 67. P. 183.
88. Sarafraz M.M., Hormozi F. Convective Boiling and Particulate Fouling of Stabilized CuO–Ethylene Glycol Nanofluids Inside Annular Heat Exchanger // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2014. V. 53. P. 116.
89. <http://ahnlab.inu.ac.kr>
90. Ahn H.S., Kim H., Jo H.J., Kang S.H., Chang W.P., Kim M.H. Experimental Study of Critical Heat Flux Enhancement During Force Convective Flow Boiling of Nanofluid on a Short-Heated Surface // Int. J. Multiphase Flow. 2010. V. 36. P. 375.
91. Gerardi C., Buongiorno J., Hu L.W., McKrell T. Infra-red Thermometry Study of Nanofluid Pool Boiling Phenomena // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 232.
92. Bang I.C., Chang S.H. Boiling Heat Transfer Performance and Phenomena of Al₂O₃–Water Nano-fluids from a Plain Surface in a Pool // Int. J. Heat Mass Transfer. 2005. V. 48. P. 2407.
93. Ahn H.S., Kim M.H. A Review on Critical Heat Flux Enhancement with Nanofluids and Surface Modification // J. Heat Transfer. 2012. V. 134. P. 024001-1.
94. Cieslinski J.T., Kaczmarczyk T.Z. Pool Boiling of Water–Al₂O₃ and Water–Cu Nanofluids on Horizontal Smooth Tubes // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 220.
95. Karsli S., Yilmaz M., Comakli O. The Effect of Internal Surface Modification on Flow Instabilities in Forced Convection Boiling in a Horizontal Tube // Int. J. Heat Fluid Flow. 2002. V. 23. P. 776.
96. Boure J.A., Bergles A.E., Tong L.S. Review of Two-Phase Flow Instability // Nucl. Eng. Des. 1973. V. 25. P. 165.
97. Ruspini L.C., Marcel C.P., Clause A. Two-phase Flow Instabilities: A Review // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. V. 71. P. 521.
98. Carey V.P. Liquid-Vapor Phase-Change Phenomena. N.Y.: Taylor & Francis, 1992.
99. Kabir M., Xu J. Experimental Approaches to Measurement of Vapor Quality of Two-Phase Flow Boiling // Heat Transfer – Design, Experimentation, and Applications. Intech Open, 2020.
100. Kabir M., Gameda T., Preller E., Xu J. Design and Development of a PCM-Based Two-Phase Heat Exchanger Manufactured Additively for Spacecraft Thermal Management Systems // Int. J. Heat Mass Transfer. 2021. V. 180. P. 121782.
101. Шустов М.В., Кузма-Кичта Ю.А., Лавриков А.В. Покрытие микроканала наночастицами – эффективный метод повышения критической тепловой нагрузки // Теплоэнергетика. 2017. Т. 64. № 4. С. 72.
102. Кузма-Кичта Ю.А., Лавриков А.В., Шустов М.В., Чурсин П.С., Чистякова А.В., Звонарев Ю.А., Жуков В.М., Васильева Л.Т. Исследование интенсификации теплообмена при кипении воды на поверхности с микро- и нанорельефом // Теплоэнергетика. 2014. Т. 61. № 3. С. 35.
103. Sidik N.A.C., Adamu I.M., Jamil M.M., Kefayati G.H.R., Mamat R., Najafi G. Recent Progress on Hybrid Nanofluids in Heat Transfer Applications: A Comprehensive Review // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2016. V. 78. P. 68.
104. M'hamed B., Sidik N.A.C., Yazid M.N.A.W.M., Mamat R., Najafi G., Kefayati G.H.R. A Review on Why Researchers Apply External Magnetic Field on Nanofluids // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2016. V. 78. P. 60.

УДК 536.24

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ В ЗАДАЧЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СФЕРИЧЕСКОГО ТЕЛА

© 2023 г. Ю. В. Видин, В. С. Злобин*

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

*E-mail: zlobinsfu@mail.ru

Поступило в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принято к публикации 30.12.2022 г.

Предложен метод исследования характеристических уравнений, и получены аналитические формулы для определения корней характеристического уравнения в задаче нестационарной теплопроводности сферического тела. Данные формулы позволяют определять любое необходимое количество корней с высокой точностью, что особенно важно при решении задач теплопроводности в начальный момент времени. Предложенный метод может быть использован для исследования более сложных характеристических уравнений, возникающих в других задачах теплообмена.

DOI: 10.31857/S0040364423020199

ВВЕДЕНИЕ

При определении нестационарного температурного поля в сплошном сферическом теле необходимо использовать математическое решение в виде бесконечного ряда [1, 2]. Основной проблемой при применении такой зависимости является нахождение корней μ_n характеристического уравнения

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{\mu}{\operatorname{Bi} - 1}, \quad (1)$$

которому соответствует бесчисленное множество собственных чисел μ , причем каждый последующий больше предыдущего

$$\mu_1 < \mu_2 < \mu_3 < \dots < \mu_n < \dots$$

В (1) число $\operatorname{Bi} = \frac{\alpha R}{\lambda}$ – безразмерный параметр, определяющий интенсивность теплообмена (нагрева или охлаждения) на поверхности шара; α – коэффициент теплоотдачи на поверхности шара, Вт/(м² К); R – радиус наружной поверхности шара, м; λ – коэффициент теплопроводности материала шара, Вт/(м К).

Для расчета неустановившегося температурного поля в начальной стадии процесса чем меньше продолжительность начальной стадии нагрева (или охлаждения), тем большее количество корней уравнения (1) приходится определять. В монографии [1] приведена таблица значений первых шести корней μ_n для ряда фиксированных значений Bi . Однако наряду с имеющимися табличными значениями μ_n целесообразно дополнительно рас-

полагать более общей аналитической методикой нахождения чисел μ_n для произвольных величин Bi и порядковых номеров n . При этом желательно, чтобы рекомендуемые расчетные зависимости были максимально простыми и обладали приемлемой точностью с инженерной точки зрения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Для решения поставленной в работе задачи целесообразно придерживаться определенной последовательности.

1. $\operatorname{Bi} = 0$. Предварительно исследуем уравнения (1) для частного случая $\operatorname{Bi} = 0$. Тогда исходная зависимость принимает вид

$$\operatorname{tg} \mu = \mu.$$

Корни этого уравнения для $n = 2, 3, 4, \dots$ находим по простому соотношению

$$\mu_n = \frac{(2n-1)}{8} \pi + \sqrt{\frac{9(2n-1)^2}{64} \pi^2 - \frac{3}{2}}, \quad (2)$$

при $n = 1$ $\mu_1 = 0$.

Проиллюстрируем возможности формулы (2) на конкретных примерах. Так, при $n = 2$, согласно (2), получаем

$$\mu_2 = \frac{(2 \times 2 - 1)}{8} \pi + \sqrt{\frac{9(4-1)^2}{64} \pi^2 - \frac{3}{2}} = 4.4934,$$

при $n = 6$

$$\mu_6 = \frac{(2 \times 6 - 1)}{8} \pi + \sqrt{\frac{9(12-1)^2}{64} \pi^2 - \frac{3}{2}} = 17.2208.$$

Эти значения корней полностью соответствуют табличным [1]. Рассчитанные по выражению (2) собственные числа μ_n можно рассматривать как оценку снизу соответствующих корней уравнения (1).

2. $0 < Bi \leq 1$. Далее разрабатываем также сравнительно простые расчетные соотношения для нахождения чисел μ_n в интервале $0 < Bi \leq 1$. Очевидно, что при $Bi = 1$ формула (1) записывается так

$$\operatorname{tg} \mu = \rightarrow \infty.$$

Следовательно, в этом случае искомые корни μ_n равны

$$\mu_n = \frac{2n-1}{2} \pi, \quad (3)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$.

Следует отметить, что формула (3) справедлива также и для случая расчета нестационарного симметричного температурного поля неограниченной пластины при граничных условиях первого рода ($Bi \rightarrow \infty$) [1].

Для определения величин μ_n в случае, когда $Bi < 1$, представим формулу (3) в виде

$$\mu_n = \frac{2n-1}{2} \pi - \beta, \quad (4)$$

где β — вспомогательный безразмерный коэффициент.

Тогда зависимость (1) принимает вид

$$\operatorname{ctg} \beta = \frac{\frac{2n-1}{2} \pi - \beta}{1 - Bi}.$$

Аппроксимируя $\operatorname{ctg} \beta$ соотношением [3]

$$\operatorname{ctg} \beta = \frac{1}{\beta} - \frac{\beta}{3},$$

получаем квадратное алгебраическое уравнение, решение которого имеет вид

$$\beta = \frac{3(2n-1)\pi}{4(2+Bi)} - \sqrt{\frac{9(2n-1)^2 \pi^2}{16(2+Bi)^2} - \frac{3(1-Bi)}{2+Bi}}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (4), находим

$$\mu_n = \frac{2n-1}{2} \pi \times \left[1 - \frac{3}{2(2+Bi)} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{16(1-Bi)(2+Bi)}{3(2n-1)^2 \pi^2}} \right) \right]. \quad (6)$$

Рассчитаем по (6) μ_2 и μ_6 при $Bi = 0.5$:

$$\mu_2 = \frac{3}{2} \pi \left[1 - \frac{3}{5} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8 \times 2.5}{3 \times 3^2 \pi^2}} \right) \right] = 4.60423,$$

$$\mu_6 = \frac{11}{2} \pi \left[1 - \frac{3}{5} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{16 \times 0.5 \times 2.5}{3 \times 11^2 \pi^2}} \right) \right] = 17.24982.$$

Данные результаты полностью соответствуют табличным значениям [1]. Выражение (6) может быть эффективно использовано для нахождения первого ($n = 1$) собственного числа μ_1 , являющегося, как правило, наиболее важным. Однако при сравнительно небольших значениях Bi (примерно $Bi < 0.3$) удобнее использовать также очень простую зависимость вида

$$\mu_1^2 = 7.5(\sqrt{1 + 0.8Bi} - 1), \quad (7)$$

которая получена преобразованием уравнения (1) к виду

$$Bi - 1 = -\mu \operatorname{ctg} \mu.$$

Представляя $\operatorname{ctg} \mu$ в виде усеченного степенного ряда [3]

$$\operatorname{ctg} \mu = \frac{1}{\mu} - \frac{\mu}{3} - \frac{\mu^3}{45},$$

получаем биквадратное алгебраическое уравнение

$$\mu^4 + 15\mu^2 - 45Bi = 0,$$

откуда находим

$$\mu_1^2 = -\frac{15}{2} + \sqrt{\frac{225}{4} + 45Bi} = -\frac{15}{2} + \frac{15}{2} \sqrt{1 + \frac{180}{225} Bi}.$$

Проведя необходимые преобразования, получаем формулу (7) для определения первого корня характеристического уравнения (1) при $Bi < 0.3$.

Например, при $Bi = 0.2$ на основе (7) находим $\mu_1 = 0.7601$. Табличная величина согласно [1] $\mu_1 = 0.7593$, т.е. невязка в данном случае составляет около 0.1%.

3. $Bi > 1$. Далее аналогично математически исследуется характеристическое уравнение (1) для случая $Bi > 1$. Тогда вместо условия (4) примем

$$\mu_n = \frac{2n-1}{2} \pi + \beta. \quad (8)$$

Выполняя действия, аналогичные ранее изложенным, находим

$$\beta = \frac{3(2n-1)\pi}{4(Bi+2)} \left(\sqrt{1 + \frac{16(Bi-1)(Bi+2)}{3(2n-1)^2 \pi^2}} - 1 \right). \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), окончательно получим

$$\mu_n = \frac{2n-1}{2} \times \pi \left[1 + \frac{3}{2(Bi+2)} \left(\sqrt{1 + \frac{16(Bi-1)(Bi+2)}{3(2n-1)^2 \pi^2}} - 1 \right) \right]. \quad (10)$$

Проиллюстрируем возможности рекомендуемого соотношения (10) на конкретных числовых примерах. Примем $Bi = 2$ и рассчитаем

$$\mu_2 = \frac{3}{2} \pi \left[1 + \frac{3}{8} \left(\sqrt{1 + \frac{16 \times 1 \times 4}{3 \times 9 \pi^2}} - 1 \right) \right] = 4.9132,$$

$$\mu_6 = \frac{11}{2} \pi \left[1 + \frac{3}{8} \left(\sqrt{1 + \frac{16 \times 1 \times 4}{3 \times 11^2 \pi^2}} - 1 \right) \right] = 17.3364.$$

Полученные величины μ_2 и μ_6 полностью согласуются с табличными значениями [1]. Выполним аналогичные расчеты для более высокого значения параметра $Bi = 5$:

$$\mu_2 = \frac{3}{2} \pi \left[1 + \frac{3}{14} \left(\sqrt{1 + \frac{448}{3 \times 9 \pi^2}} - 1 \right) \right] = 5.3561,$$

$$\mu_6 = \frac{11}{2} \pi \left[1 + \frac{3}{14} \left(\sqrt{1 + \frac{16 \times 4 \times 7}{3 \times 11^2 \pi^2}} - 1 \right) \right] = 17.5033.$$

И в данном примере наблюдается также хорошее согласование с табличными величинами, которые, согласно [1], равны $\mu_2 = 5.3540$ и $\mu_6 = 17.5034$.

Таким образом, выведенная формула (10) позволяет рассчитывать корни μ_n характеристического уравнения (1) с высокой степенью точности в диапазоне $1 \leq Bi \leq 5$. При этом вычисленные μ_n либо полностью совпадают с известными табличными значениями [1], либо с ростом параметра Bi очень мало отличаются от них.

4. $Bi > 10$. Для области высоких Bi (например, $Bi > 10$) целесообразно использовать представление искомых корней в форме

$$\mu_n = n\pi - \beta.$$

Тогда, применяя вышеописанный математический подход, удастся получить следующее аналитическое решение для определения μ_n :

$$\mu_n = n\pi \left[1 - \frac{3Bi}{2n^2 \pi^2} \left(\sqrt{1 + \frac{4n^2 \pi^2}{3Bi^2}} - 1 \right) \right]. \quad (11)$$

На основе зависимости (11) определим для $Bi = 10$ корни μ_1 и μ_6 :

$$\mu_1 = \pi \left[1 - \frac{3 \times 10}{2\pi^2} \left(\sqrt{1 + \frac{4\pi^2}{3 \times 10\pi^2}} - 1 \right) \right] = 2.8371,$$

$$\mu_6 = 6\pi \left[1 - \frac{3 \times 10}{2 \times 6^2 \pi^2} \left(\sqrt{1 + \frac{4 \times 6^2 \pi^2}{3 \times 10^2}} - 1 \right) \right] = 17.7392.$$

Сопоставление этих результатов с данными [1] свидетельствует, что расхождение не превышает 0.05%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные числовые расчеты показывают, что рекомендуемая аналитическая методика позволяет определять собственные значения характеристического уравнения (1) с высокой точностью, используя весьма простые инженерные формулы.

В заключение следует также сказать, что предлагаемые в статье аналитические методы решения характеристического уравнения (1) могут быть применены для эффективного исследования других типов зависимостей, например приводимых в работах [4–6]. При необходимости значения полученных корней можно уточнить путем прямой подстановки в правую часть характеристического уравнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
2. *Лыков А.В.* Теоретические основы строительной теплофизики. Минск: Изд-во АН БССР, 1961. 520 с.
3. *Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике. М.: Наука, 1965. С. 608.
4. *Видин Ю.В., Злобин В.С.* Аналитический расчет нестационарного температурного поля плоского тела при переменном коэффициенте теплопроводности // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 790.
5. *Видин Ю.В., Злобин В.С.* К расчету собственных чисел нестационарной теплопроводности плоского тела при несимметричных граничных условиях третьего рода // Изв. РАН. Энергетика. 2021. № 2. С. 75.
6. *Видин Ю.В., Злобин В.С.* Определение собственных значений в задаче нестационарной теплопроводности неоднородного плоского тела // Изв. РАН. Энергетика. 2022. № 2. С. 73.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ПРИ ДАВЛЕНИИ ≤ 1 ТПа

© 2023 г. Д. Н. Николаев*, И. В. Ломоносов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Москва, Россия

*E-mail: nik@fcp.ac.ru

Поступило в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принято к публикации 11.05.2023 г.

Впервые определены теплофизические свойства ударносжатого пористого оксида железа при давлениях до 1 ТПа. Полученные результаты хорошо согласуются с более ранними статическими и динамическими измерениями в области давлений до 0.2 ТПа. Построено уравнение состояния фазы высокого давления оксида железа, выполнено сопоставление с данными при высоких давлениях и температурах.

DOI: 10.31857/S004036442302014X

ВВЕДЕНИЕ

Оксид железа FeO, вюстит, является одним из основных породообразующих оксидов. Данные об их теплофизических свойствах чрезвычайно востребованы для построения широкодиапазонного уравнения состояния (УРС) и моделирования свойств мантии и ядра Земли, планет и небесных тел [1]. Высокие давления ударного сжатия до 2 ТПа реализованы для оксидов кремния и магния на Z-машине, в мощных подземных взрывах и в лазерных ударных волнах на установке “Омега” [2–5]. По сравнению с оксидами кремния и магния оксид железа хорошо изучен при более умеренных давлениях. В большом количестве исследований в условиях статического сжатия, в том числе подогреваемых алмазных наковальнях, изучена область фазовой диаграммы давлений до 240 ГПа и температур до 4000 К, рассмотрены вопросы структурных, магнитных и спиновых переходов, а также металлизации под давлением (см. [6–12] и содержащиеся в них ссылки). В динамических экспериментах с оксидом железа получены данные до 230 ГПа [13, 14].

Целью настоящей работы является получение данных для уравнения состояния оксида железа до давлений терапаскального уровня.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Выполнено исследование ударной сжимаемости пористого оксида железа. Чистота образцов FeO составляла 99.9% при размере частиц около 10 мкм. Пористые таблетки диаметром 10 мм и толщиной около 1.8 мм изготавливались прессованием под давлением 11 500 кгс/см², получена средняя плотность $\rho_{00} = 3.615 \pm 0.015$ г/см³.

Для создания сильных ударных волн использовались кумулятивные взрывные генераторы, опи-

санные в работах [15–17]. В центральном стержне генератора, изготовленного из полиметилметакрилата (ПММА), в режиме нерегулярного отражения ударных волн образовывалась ударная волна, распространяющаяся с высокой скоростью. Измерительная сборка размещалась на торце стержня (рис. 1а). Ударная волна 1 движется по стержню из ПММА 2, алюминиевая фольга 3 экранирует сборку от теплового излучения. Возмущения от фольги релаксируют в слое 4, далее ударная волна переходит в слой кварца 5, образец 6 и окно из ПММА 7. Собственное излучение из пористого образца отсекается фольгой 8.

В сборках с диаметром центрального стержня 20 мм держатель волокон содержал две боковые 9 и одну центральную 10 группы коллимированных оптических волокон, соединяющих сборку и фотодетекторы (рис. 1б). В сборках диаметром 10 мм (рис. 1в) применялся образец в виде прямоугольника, количество детекторов увеличено с 7 до 10, расположение волокон аналогично.

Для регистрации излучения ударных волн в кварце и ПММА использовались скоростные фотодетекторы на основе кремниевого PIN-фотодиода, включенного по схеме с напряжением смещения и подключенного непосредственно к 50-омной нагрузке осциллографа, что обеспечивало разрешение 250 пс. Детекторы соединялись со сборкой оптическими волокнами диаметром 200 мкм, отрезки имели одинаковую длину.

Для получения данных об ударной сжимаемости кремния использовался метод отражения [18]. В качестве вещества-эталоны использовались монокристаллический кварц (α -фаза, x -срез). Для расчета адиабат двукратного сжатия и изэнтроп разгрузки применялось УРС кварца в форме [19], при этом УРС было модифицировано с учетом массива данных по ударной сжимаемости кварца

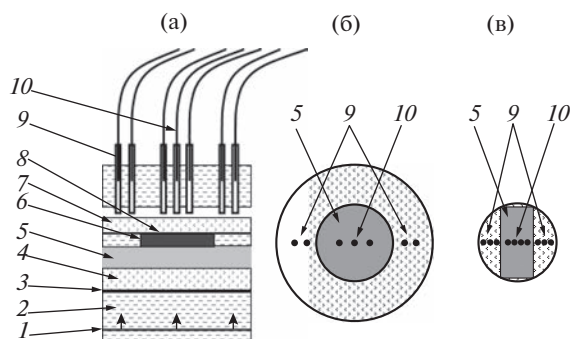


Рис. 1. Экспериментальная сборка.

при экстремальных давлениях [2–4]. Волновые скорости в пластине-этalone из кварца и в образце определялись по времени прохождения ударной волной известной дистанции. На рис. 2 представлены типичные сигналы фотодетекторов из боковой и центральной групп. Участок 1 определяет прохождение ударной волны по подложке из ПММА, 2 — по кварцу, 4 и 5 — по окнам из ПММА. Участок 3 от выхода ударной волны из кварца до выхода из образца определяет волновую скорость в образце. Для точного определения времен 2 и 3 показания боковых и центральных групп детекторов линейно интерполировались в зависимости от радиуса и определялись моменты времени по центру сборки. Погрешности определения времен составили около 1 нс, т.е. менее 1%. Полученные данные совместно с результатами динамических [13, 14] и статических [6–12] измерений использованы при построении УРС оксида железа.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Модель УРС задается термодинамически полным потенциалом свободной энергии в практически важной области фазовой диаграммы и учитывает свойства вещества в кристаллическом, жидком и плазменных состояниях, а также эффекты плавления и испарения при высоких температурах и ионизацию. Описание модели и процедура построения УРС детально описаны в работах [20, 21], сама модель апробирована для большого числа элементов [16, 17, 20, 21],

Многофазное УРС фазы высокого давления оксида железа построено для широкой области давлений и температур. Совместный анализ данных динамических экспериментов [13, 14] показывает образование фазы высокого давления при типичных давлениях ударного сжатия более 70 ГПа. Для определения параметров фаз высокого давления вещества по результатам ударно-волновых измерений существует хорошо апробированная процедура [22], применение которой для

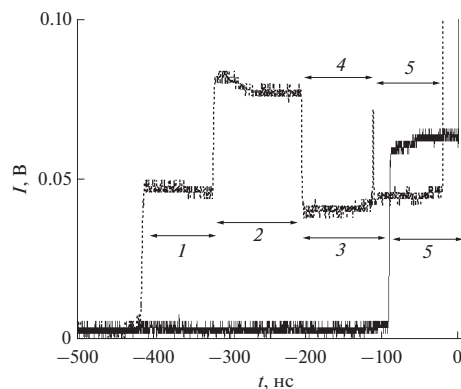


Рис. 2. Экспериментальные сигналы: сплошные линии — центральный детектор, пунктирные — боковой.

оксида железа показывает при нормальных условиях значения плотности $\rho_0^* = 6.06$ г/см³, изоэнтропического модуля сжатия $K_{S0}^* = 155.8$ ГПа и его производной по давлению $K_p^* = 4.42$. Данные значения приняты как опорные при построении УРС для фазы высокого давления оксида железа.

Результаты расчета термодинамических свойств оксида железа при высоких давлениях (до 1 ТПа) представлены на рис. 3. Построенное УРС, как видно при сравнении с данными экспериментов [13, 14], обеспечивает их хорошее описание выше 70 ГПа. Сопоставление с фазовой диаграммой температура–давление [11] показывает, что в диапазоне давлений выше 70 ГПа и до плавления расчетная ударная адиабата с начальной плотностью 5.55 г/см³ находится в области существования металлической фазы В1 оксида железа, обнаруженной в статических экспериментах [9, 11]. Фаза В1, согласно данным [10], при температуре и давлении выше 3850 К и 230 ГПа соответственно переходит в фазу В2 со скачком плотности ~1.9%. Полученные в настоящем исследовании данные по ударному сжатию образцов оксида железа с начальной плотностью 3.615 г/см³ в области давлений 200–900 ГПа также описываются УРС и соответствуют жидкому веществу. Результаты исследований [12], включающие эксперименты по дифракции рентгеновских лучей при высоком давлении и высокой температуре *in situ*, первопринципное (*ab initio*) и термодинамическое моделирование, показали изменения локальной структуры и эволюцию плотности жидкого FeO при давлениях до 150 ГПа. Сделан вывод, что превращение из магнитного в немагнитное состояние является монотонным спиновым переходом и соответствует данным [9, 11] по переходу диэлектрик–металл в кристаллической фазе В1. Настоящие экспериментальные данные показывают гладкий характер изменения термодинамических свойств при ударном сжатии и также согласуются с результатами [12].

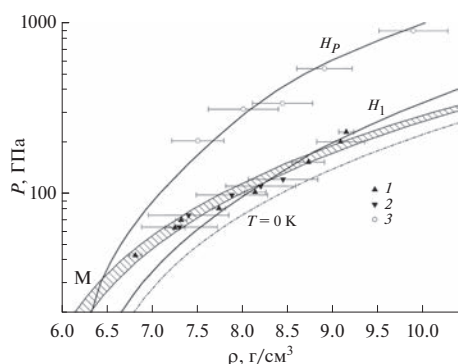


Рис. 3. Диаграмма давление—плотность оксида железа при высоких давлениях: точки с погрешностями — эксперимент, 1 — [13], 2 — [14], 3 — данная работа; линии — расчет, заштрихованная область М — плавление; $T = 0$ К — кривая «холодного» сжатия; H_1 — ударная адиабата с начальной плотностью 5.55 г/см^3 из [13, 14]; H_P — 3.615 г/см^3 , данная работа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые получены данные по ударной сжимаемости пористого оксида железа с начальной плотностью $\rho_{00} = 3.615 \text{ г/см}^3$ в диапазоне давлений 200–900 ГПа. Разработанное УРС описывает совокупность ударно-волновых данных и положение области плавления при высоких давлениях. Имеющееся для оксида железа расхождение в динамических и статических данных по сжатию при высоких давлениях не устранено и требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фортон В.Е. Уравнения состояния вещества от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: Физматлит, 2012. 492 с.
2. Knudson M.D., Desjarlais M.P. Adiabatic Release Measurements in α -quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -quartz as a Shock Standard in the Multimegabar Regime // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. № 18. P. 184107.
3. Desjarlais M.P., Knudson M.D., Cochran K.R. Extension of the Hugoniot and Analytical Release Model of α -quartz to 0.2–3 TPa // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. № 3. P. 035903.
4. Трунин Р.Ф. Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // *УФН*. 1994. Т. 164. № 11. С. 1215.
5. McCoy C.A., Marshall M.C., Polsin D.N., Fratanduono D.E., Celliers P.M., Meyerhofer D.D., Boehly T.R. Hugoniot, Sound Velocity, and Shock Temperature of MgO to 2300 GPa // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 100. № 1. P. 014106.
6. Struzhkin V.V., Mao H.-k., Hu J., Schwoerer-Böhning M., Shu J., Hemley R.J., Sturhahn W., Hu M.Y., Alp E.E., Eng P., Shen G. Nuclear Inelastic X-ray Scattering of FeO to 48 GPa // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. № 25. P. 255501.
7. Ozawa H., Hirose K., Tateno Sh., Sata N., Ohishi Ya. Phase Transition Boundary between B1 and B8 Structures of FeO up to 210 GPa // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2010. V. 179. № 3–4. P. 157.
8. Fischer R.A., Campbell A.J., Shofner G.A., Lord O.T., Dera P., Prakapenka V.B. Equation of State and Phase Diagram of FeO // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 304. № 3–4. P. 496.
9. Fischer R.A., Campbell A.J., Lord O.T., Shofner G.A., Dera P., Prakapenka V.B. Phase Transition and Metallization of FeO at High Pressures and Temperatures // *Geophys. Res. Lett.* 2011. V. 38. № 24. L24301.
10. Ozawa H., Takahashi F., Hirose K., Ohishi Ya., Hirao N. Phase Transition of FeO and Stratification in Earth's Outer Core // *Science*. 2011. V. 334. № 6057. P. 792.
11. Ohta K., Cohen R.E., Hirose K., Haule K., Shimizu K., Ohishi Ya. Experimental and Theoretical Evidence for Pressure-induced Metallization in FeO with Rocksalt-type Structure // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. № 2. P. 026403.
12. Morard G., Antonangeli D., Bouchet J., Rivoldini A., Boccardo S., Miozzi F., Boulard E., Bureau H., Mezouar M., Prescher C., Chariton S., Greenberg E. Structural and Electronic Transitions in Liquid FeO under High Pressure // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. 2022. V. 127. № 11. e2022JB025117.
13. Jeanloz R., Ahrens T.J. Equations of State of FeO and CaO // *Geophys. J. Int.* 1980. V. 62. № 3. P. 505.
14. Yagi T., Fukuoka K., Takei H., Syono Y. Shock Compression of Wüstite // *Geophys. Res. Lett.* 1988. V. 15. № 8. P. 816.
15. Nikolaev D.N., Ternovoi V.Ya., Kim V.V., Shutov A.V. Plane Shock Compression Generators, Utilizing Convergence of Conical Shock Waves // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. V. 500. № 14. P. 1.
16. Nikolaev D.N., Kulish M.I., Dudin S.V., Mintsev V.B., Lomonosov I.V., Fortov V.E. Measurement of Dense Plasma Temperature of the Shock-compressed Silicon // *Contrib. Plasma Phys.* 2021. V. 61. e202100113.
17. Николаев Д.Н., Кулиш М.И., Дудин С.В., Минцев В.Б., Ломоносов И.В., Фортон В.Е. Ударная сжимаемость монокристаллического кремния в диапазоне давлений 280–510 ГПа // *ТВТ*. 2021. Т. 59. № 6. С. 860.
18. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.
19. Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E., Khischenko K.V. Caloric Equations of State of Structural Materials // *AIP Conf. Proc.* 1994. V. 309. P. 133.
20. Lomonosov I.V. Multi-phase Equation of State for Aluminum // *Laser Part. Beams*. 2007. V. 25. P. 567.
21. Ломоносов И.В., Фортон В.Е. Широкодиапазонные полумпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // *ТВТ*. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
22. McQueen R.G., Marsh S.P., Fritz J.N. Hugoniot Equation of State of Twelve Rocks // *J. Geophys. Res.* 1967. V. 72. № 20. P. 4999.