

## ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР



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



## СОДЕРЖАНИЕ

## Том 62, номер 2, 2024

исследование плазмы	
Состав плазмы и диффузия в пристеночной области капиллярного разряда О. В. Коршунов, А. С. Пащина, В. Ф. Чиннов	163
Особенности управления потоком в прямоугольной пологой каверне с помощью барьерного разряда с использованием обратных связей	170
П. Н. Казанский	173
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ	
Уравнение состояния титана при высоких давлениях	
К. В. Хищенко	182
Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием	
И. Н. Ганиев, О. Х. Ниезов, С. У. Худойбердизода, Б. Б. Эшов, Н. М. Муллоева	187
Зависимость эффективной теплопроводности гранитов от давления и температуры	
А. А. Аливердиев, Р. М. Алиев, А. А. Амирова, В. Д. Бейбалаев, Б. А. Григорьев, Ю. П. Заричняк, М. Р. Эфендиева	194
Использование представлений о мгновенно-нормальных модах для расчета	15.
теплоемкостей жидких металлов при высоких температурах	
Э. В. Усов	200
Исследование свойств сверхтугоплавкой керамики $HfC_{0.51}N_{0.32}$ в интервале температур 2500—5500 К	
С.В.Онуфриев, А.И.Савватимский, В.С.Суворова, А.А.Непапушев, Д.О.Московских	207
Смачиваемость нержавеющей стали 12X18H9T жидким околоэвтектическим сплавом олово—литий	
Б. Б. Алчагиров, О. Х. Канаметова, В. Н. Лесев, Р. Х. Дадашев, Ф. Ф. Дышекова	215
Углы смачивания оксида иттрия и нитрида циркония жидкими сплавами	
никель—металл, никель—хром и расчет их межфазных энергий	224
М. П. Дохов, Э. Х. Шериева	224
ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА	
Фазовый переход в условиях быстрого электролиза	
В. Е. Виноградов, П. А. Павлов	229
Интенсификация теплообмена при кипении на поверхностях с гидрофобными кавернами	
Е. А. Чиннов, С. Я. Хмель, В. Ю. Владимиров, К. А. Емельяненко, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович	236
Нестационарная теплопроводность сферического тела с внутренней полостью при граничных условиях смешанного типа	
Ю R Ruduu R C Злобии	245

Особенности моделирования тепломассообменных процессов при формировании льда в условиях атмосферного облака, состоящего из переохлажденных капель	
Л. А. Бендерский, А. В. Горячев, П. А. Горячев, Д. А. Горячев, Д. А. Любимов, Е. С. Студенников	250
Регулярные пульсации температуры графитовых образцов при квазистационарном джоулевом нагреве	
В. П. Полищук, И. С. Самойлов, Р. Х. Амиров	264
Диссипативный разогрев в системе двух фрикционно взаимодействующих цилиндров В. Н. Колодежнов	272
Экспериментальное исследование коагуляции аэрозолей при формировании вихревых течений в неоднородном ультразвуковом поле	
В. Н. Хмелев, А. В. Шалунов, В. А. Нестеров	279
О режимах распространения волны саморазложения ацетилена в ударно-нагретых потоках в трубах малых диаметров	
Г. В. Герасимов, А. В. Дракон, А. В. Еремин, Е. Ю. Михеева	287
Перемешивание водорода с воздухом и его горение при прямой струйной подаче в камеру сгорания малого объема	
А. Е. Смыгалина, А. Д. Киверин	297
новая энергетика и современные технологии	
Термодинамическая оптимизация гибридной схемы энергетической установки с твердооксидным топливным элементом с внутренней конверсией метана и с газовой турбиной	
А. З. Жук, П. П. Иванов	307
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Теплопроводность и температуропроводность интерметаллического соединения ${ m Mg}_2{ m Ca}$ в интервале 300—1230 K	
А. Ш. Агажанов, Р. Н. Абдуллаев, Д. А. Самошкин, С. В. Станкус	313
Лабораторные исследования вытеснения жидких углеводородов из модели пористой среды при воздействии электромагнитным полем	
Р. Зиннатуллин, Т. Р. Мазитов	317

## **——** ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ **—**

УЛК 537.523.5:533.9

## СОСТАВ ПЛАЗМЫ И ДИФФУЗИЯ В ПРИСТЕНОЧНОЙ ОБЛАСТИ КАПИЛЛЯРНОГО РАЗРЯДА

© 2024 г. О. В. Коршунов, А. С. Пащина\*, В. Ф. Чиннов

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия \*E-mail: fgrach@mail.ru
Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г. Принята к публикации 03.10.2023 г.

Рассмотрена внутренняя структура разрядной плазмы в капилляре с испаряющимися стенками из соединений  $CH_2$  и  $CF_2$ . Полученные для центральной области экспериментальные данные позволяют выделить два пристеночных слоя (кольца) со своими особенностями состава плазмы и кинетики процессов переноса. Установлены механизмы радиального разделения компонентов смесей, начинающегося с термодиффузии в нейтральном газе у стенки и усиленного амбиполярной диффузией ионов углерода с электронами из ионизованного слоя пристеночной области. В результате движение к центру легкого компонента многократно ускоряется, а тяжелого замедляется так, что центральная область наполняется легким газом (ионами H или C), а пристеночная — преимущественно тяжелым (атомами и ионами C или атомами F). Определены направления дальнейшего исследования.

## **DOI:** 10.31857/S0040364424020014

## **ВВЕДЕНИЕ**

Сильноточный разряд в узком ( $d \sim 1$  мм) капилляре является необычным и сложным объектом физики низкотемпературной плазмы, давно привлекающим внимание исследователей [1-9]. Такие разряды традиционно используются в качестве эталонных источников излучения [1], плазменных волноводов, обеспечивающих транспортировку лазерного излучения на значительные расстояния [10], в качестве компактных ускорителей электронов высоких энергий [9], двигателей малой тяги в аэрокосмических приложениях [4, 8, 11], в задачах инерционного термоядерного синтеза [12, 13], в качестве ускорителей макротел [14], для управления горением твердых топлив в задачах оптимизации внутренней баллистики артиллерийских систем [15], в плазменных промышленных технологиях [16, 17], для изучения долгоживущих плазменных образований [18–20]. В приложениях магнитоплазменной аэродинамики капиллярный разряд представляет интерес как источник высокоэнтальпийных плазменных потоков [21, 22], которые могут использоваться в задачах, связанных с управлением полетом летательных аппаратов [23], стимулированного поджига и горения обедненных смесей, создания плазменных антенн [24], моделирования взаимодействия тел с высокоскоростными газоплазменными потоками [25, 26].

Интегральные в поперечном сечении характеристики потока ионизованного газа, возни-

кающего в результате испарения со стенок, достаточно хорошо изучены [1–8, 21, 22, 27–35]. Малоисследованной осталась связь кинетики плазменной струи с радиальной структурой плазмы внутри капилляра. В такой струе, несмотря на малый радиус, возникает несколько продольных слоев (колец), различающихся как по скорости движения, так и по диффузионному наполнению атомами и ионами.

Данное исследование открывает серию работ, посвященных кинетике периферийной плазмы сильноточного разряда в капилляре с испаряющимися стенками, которые состоят из соединений СН<sub>2</sub> и СF<sub>2</sub> [22, 36—40]. Удаленная от центра пристеночная область является важнейшим звеном наполнения капилляра — именно через нее атомы поступают в плазменный поток его центральной области. Конечной целью исследования, состоящего в анализе поперечных потоков диффузии атомов и ионов на основе экспериментальных данных [21, 22, 36, 41], является определение радиальной зависимости параметров плазмы с объяснением причин разделения компонентов газовых смесей, испаряющихся со стенок капилляра.

Удаленность от центра разряда рассматриваемой области плазмы обусловливает ее основную особенность: слабую ионизацию атомов Н и F, которые имеют высокие пороги возбуждения ( $E_{\rm H} = 10.2$  эB,  $E_{\rm F} = 12.7$  эВ) и ионизации ( $I_{\rm H} = 13.6$  эВ,  $I_{\rm F} = 17.4$  эВ) [42]. Они практически полностью ионизуются в центральной области разряда, где температура T достигает 3 эВ и выше [21, 22, 36, 41]. В сравнительно холодной, примыкающей к стенке области капилляра ионизуется только углерод ( $E_C = 1.3$  эВ,  $I_C = 11.3$  эВ [42]).

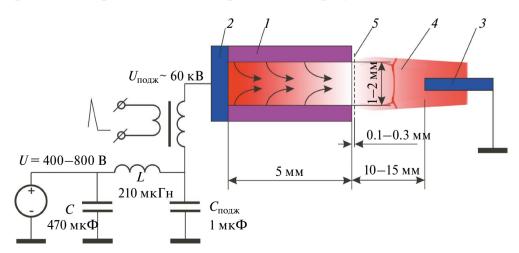
Исследование носит универсальный характер, поскольку такой периферийный слой из-за низ-кой скорости продольного потока у стенки существует в широком диапазоне изменения параметров капиллярного разряда и по всей его длине. Может изменяться только толщина этого слоя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

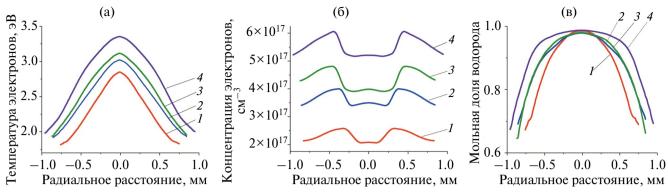
Прежде чем приступить к анализу плазмы внутри капилляра, рассмотрим имеющиеся экспериментальные ланные и особенности провеления измерений параметров в плазменной струе, истекающей из капилляра при воздействии электрического разряда. Схема капиллярного разрядника, основными элементами которого являются капилляр, внутренний и наружный электроды, представлена на рис. 1. Внутренний электрод (анод), изготовленный из никеля, плотно пристыкован к входу капилляра, а наружный электрод (катод), выполненный в виде медного стержня диаметром 2 мм, располагается вдоль оси капилляра на расстоянии 10-15 мм от его среза. Такая компоновка разрядника полностью исключает проникновение в выбранную для спектральной диагностики область разряда продуктов абляции наружного электрода (см. ниже), которые сносятся вниз по потоку под напором истекающей из капилляра сверхзвуковой плазменной струи. Глубина капилляра составляет h = 5 мм, а его начальный диаметр d=1 мм. После 80-90 разрядных импульсов в результате испарения стенки диаметр капилляра увеличивается до d = 2 мм. Исходный состав вещества, инжектируемого в разряд, определяется преимущественно продуктами абляции капилляра, материалом которого служили полиэтилен  $(CH_2)_n$  и политетрафторэтилен  $(CF_2)_n$ . Согласно результатам взвешивания капилляра и внутреннего электрода, проводившегося до и после эксперимента, доля продуктов эрозии внутреннего электрода не превышает 2% от суммарного объема испаренного вещества, поступающего внутрь капилляра в течение всего разрядного импульса. Интенсивность линий в спектрах излучения материала электродов невелика, и их влияние может быть исключено правильным выбором регистрируемого спектрального интервала протяженностью 40 нм.

Источником питания разряда служит накопительная емкость C=470 мкФ, подключаемая к разряднику через индуктивность L=210 мкГн, что обеспечивает формирование импульса тока длительностью  $\tau=1$  мс и амплитудой  $I_{\text{макс}}=200-450$  А, форма которого близка к полуволне синусоиды [36, 38]. Напряжение на емкости устанавливалось в диапазоне U=400-800 В, что позволяло варьировать удельную мощность разряда (мощность, отнесенную к сечению капилляра) q=20-100 кВт/мм².

Зажигание разряда происходит в атмосфере воздуха при нормальных условиях ( $p=10^5$  Па, T=298 К). Потоки тепла на стенку капилляра, возникающие после зажигания разряда, приводят к ее испарению, обеспечивая тем самым непрерывное поступление плазмообразующего вещества в разрядный объем, где оно нагревается, диссоциирует, ионизуется и выбрасывается в окружающую атмосферу из открытого конца капилляра в виде плазменной струи. Время, необходимое для вытеснения аблирующим веществом воздуха, изначально заполнявшего капилляр, не превышает 100 мкс [22], так что в последующие моменты времени компонентный состав плазмы полностью определяется продуктами абляции стенки капилляра.



**Рис. 1.** Принципиальная схема капиллярного разряда: 1 — капилляр; 2 — внутренний электрод (анод); 3 — наружный электрод (катод); 4 — плазменная струя; 5 — сечение плазменной струи, выбранное для спектральной диагностики.

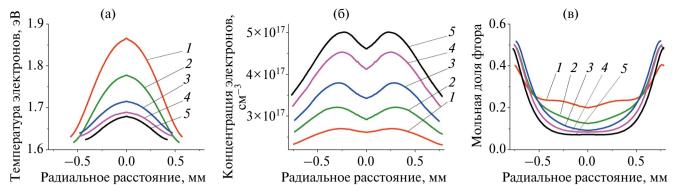


**Рис. 2.** Поперечные профили температуры (а), концентрации электронов (б) и мольной доли водорода (в) в отстоящем на 0.3 мм от среза капилляра сечении, измеренные при различных напряжениях источника питания разряда U: 1-500 В, 2-600, 3-700, 4-800; длительность разрядного импульса  $\tau_{\text{имп}} = 1$  мс; амплитудное значение разрядного тока  $I_{\text{макс}} = 200-450$  А; материал капилляра — полиэтилен, d=1.6 мм.

Параметры плазмы определялись с помощью спектров излучения плазменной струи<sup>1</sup>, регистрируемых на ПЗС-матрицу быстродействующей камеры Andor iStar DH720, установленной в выходной фокальной плоскости спектрографа Oriel MS257 (принципиальная схема измерений представлена в [21]). Пространственно-разрешенные спектры излучения регистрировались в поперечном сечении плазменной струи, расположенном не далее  $\delta < 0.3$  мм от среза капилляра (на рис. 1 это сечение отмечено штриховой линией). В этом сечении расширение потока относительно невелико и не лолжно оказывать заметного влияния как на состояние плазмы, линейчатое излучение которой в исследуемом диапазоне параметров разряда является оптически тонким, а электронные параметры отвечают условиям частичного локального термодинамического равновесия (ЧЛТР) [43, 44], так и на радиальное распределение химических элементов. Одновременное комплексное определение температуры и ионизационного состава плазмы на выходе из капилляра основывалось на спектральном анализе излучения и зависимостях от энерговклада отношений интенсивностей линий атомов F I и ионов F II, ионов углерода разной кратности ионизации, а также штарковской ширины линии водорода Н<sub>а</sub> и ряда линий С II и F I. Подчеркнем, что корректность использования ЧЛТР для описания связи измеряемых интенсивностей линейчатого излучения С II, С III, F I и F II с локальными значениями температуры электронов подтверждается для всех четырех излучающих компонентов. Переход к локальным (зависящим от текущего радиуса) коэффициентам эмиссии спектральных компонентов выполнялся с помощью процедуры обратного преобразования Абеля [45, 46].

В диапазоне указанных размеров капилляра и энерговкладов в разряд капилляр представляет собой звуковое расходное сопло [27], на выходе из которого происходит расширение сверхзвукового потока, сопровождающееся формированием системы скачков уплотнения [47]. На рис. 2 и 3 для смесей С+Н и С+Г соответственно представлены типичные для сверхзвукового режима истечения струи радиальные профили температуры, концентрации электронов и состава плазмы (мольных долей водорода и фтора), зарегистрированные вблизи среза капилляра. В отличие от дозвукового течения внутри капилляра, сверхзвуковое течение вне капилляра существенно неизобарическое, что отражается на характере радиальных распределений концентрации и температуры электронов, ход которых в общем случае оказывается немонотонным [38]. Сложный характер сверхзвукового течения обнаруживается уже вблизи среза капилляра, где на профиле концентрации электронов регистрируется периферийный максимум, отслеживающий положение висячего скачка уплотнения (рис. 26 и 36). Неизобаричность течения, однако, не оказывает влияния на состав смеси, поперечное распределение которой формируется внутри капилляра — там, где диффузия происходит быстрее газообмена (исключая участок длиной  $\sim d$  перед выходом из капилляра). Можно видеть (рис. 2в и 3в), что состав плазмы существенно отличается от исходного по пропорции химических элементов в материале стенки капилляра, а параметром, определяющим эффективность разделения и направление потоков химических элементов, является масса частиц. В обеих смесях наблюдается увеличение мольной доли легкого компонента по направлению к высокотемпературной центральной зоне разряда. При этом основное изменение состава происходит в периферийной зоне разряда. В центральной зоне состав смеси изменяется гораздо слабее. Такая тенденция сохраняется для обеих

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Методы спектральных измерений и процедура обработки результатов подробно описаны в предыдущих работах авторов [21, 22, 36, 38].



**Рис. 3.** Поперечные профили температуры (а), концентрации электронов (б) и мольной доли фтора (в) в отстоящем на 0.2 мм от среза капилляра сечении, измеренные при различных напряжениях источника питания разряда U: 1-400 В,  $2-500, 3-600, 4-700, 5-800; \tau_{\text{имп}}=1$  мс;  $I_{\text{макс}}=180-450$  А; материал капилляра – политетрафторэтилен, d=1.4 мм.

смесей во всем диапазоне реализуемой удельной мощности разряда  $q=20-100~\mathrm{kBr/mm^2}$ , изменение которой оказывает лишь небольшое влияние на абсолютные значения мольных долей химических элементов, но не меняет самого характера их распределения.

Рост удельной мощности разряда сопровождается ожидаемым увеличением концентрации электронов, абсолютные значения которой близки для обеих смесей (рис. 26 и 36). В то же время тенденция изменения температуры электронов существенно зависит от состава смеси: в смеси C+H рост удельной мощности разряда сопровождается увеличением температуры (рис. 2а), а в смеси C+F — ее уменьшением (рис. 3а). Различными оказываются и абсолютные значения температуры электронов, которая на оси в смеси C+H составляет  $T_e=3-3.5$  эВ, а в смеси C+F — в полтора раза ниже  $T_e=1.7-1.9$  эВ вследствие разных порогов возбуждения и ионизации атомов водорода и углерода.

Таким образом, измерив вблизи среза капилляра профили параметров разряда в смесях C+H и C+F, с учетом особенности сверхзвукового течения на этом участке можно сформировать общее представление о параметрах плазмы и их радиальном распределении внутри капилляра, необходимое для дальнейшего анализа процессов разделения.

## ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ, ТЕМПЕРАТУРА И СОСТАВ СМЕСИ

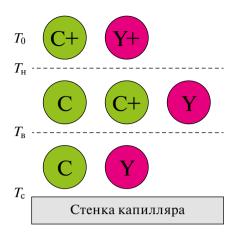
Главной проблемой исследования пристеночного слоя (кольца) капиллярной плазмы является его недоступность для спектральной диагностики и других экспериментальных измерений. Малая толщина (~0.1 мм) и небольшая интен-

сивность излучения на фоне мощных световых потоков из центральной области не позволяют получить экспериментальные ланные о параметрах плазмы и их радиальном ходе в пристеночной области. Надежные измерения параметров в поперечном сечении плазменной струи удается провести только на выходе из капилляра, где, однако, картина на периферии может существенно отличаться от радиальных профилей параметров внутри капилляра вследствие сложной газодинамики расширения струи [47]. Поэтому экспериментальные данные работ [21, 22, 36, 41] можно использовать для анализа плазмы внутри капилляра только в центральной области, занимающей большую часть поперечного сечения струи. От этих данных следует отталкиваться при моделировании кинетики плазмы пристеночной области.

Двумя другими ориентирами являются стехиометрическое отношение q/p=2 и температура абляции материала стенки  $C_pY_q$  (Y = H, F), которая составляет  $T_C=0.06$  эВ для  $CH_2$  и  $T_C=0.08$  эВ для  $CF_2$  [4, 48]. Низкий уровень температуры у самой стенки позволяет считать, что в пристеночном слое она монотонно (и резко) возрастает к центру. Тем самым T является как бы координатой, заменяющей радиус r, по которой можно отслеживать поперечное изменение состава плазмы. На рис. 4 представлена температурная структура слоев капиллярной плазмы, которая будет далее подробно рассмотрена.

В зависимости от степени ионизации и температуры пристеночную область капиллярной плазмы можно разделить на две части: слой слабоионизованной, практически нейтральной, смеси у стенки и примыкающий к нему слой, в котором температура электронов достаточно высока для ионизации C, но мала для ионизации H или F. Внутреннюю границу между этими слоями определим условием слабой ионизации углерода:  $n_{C^+} = 0.1 n_C$ , при котором

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Следует учитывать, что вследствие расширения потока абсолютные значения концентрации и температуры электронов, измеренные вблизи среза капилляра, ниже, чем внутри капилляра.



**Рис. 4.** Температурная структура плазменных слоев у стенки капилляра:  $T_{\rm B}=0.8$  эВ — внутренняя и  $T_{\rm H}=1.3-1.45$  эВ — наружная границы пристеночной области, Y = H, F.

трудноионизуемые компоненты Н и F тем более нейтральны. При этом условии решением уравнений состояния

$$P = NT$$

и ионизационного равновесия

$$S_{\rm C}(T) = n_e n_{\rm C^+} / n_{\rm C}$$

для обеих смесей с точностью до +5% (смесь H+C) и -5% (смесь F+C) является температура на внутренней границе пристеночной области  $T_{\rm B} \approx 0.8 \ {\rm эB}$ , слабо зависящая от внешних условий и соотношения между концентрациями легкого и тяжелого компонентов плазмы, которое полагалось равным исходной стехиометрии q/p = 2. Оценки сделаны для случаев, представленных на рис. 2 и 3, в предположении постоянства давления в пространстве между пристеночной областью и областью пиковых значений  $n_{\rho}$ . На рис. 4 это ближайшая к стенке граница. Здесь P — давление; N — общая концентрация атомов, ионов и электронов;  $S_{\rm C}$  — константа ионизационного равновесия [43] углерода;  $n_{C^+}$  и  $n_{C}$  — концентрации C<sup>+</sup> и C.

Чтобы обозначить следующую наружную границу околостеночной области, рассмотрим аналогичное условие, при котором ионами трудно-ионизуемого компонента смеси в диффузионных потоках можно с разумной точностью пренебречь. Начнем с C+H, где таковыми являются ионы  $H^+$ :

$$n_{\text{C}^+}/n_{\text{H}^+} > 10.$$

При равновесии Саха

$$n_{\rm C^+}/n_{\rm H^+} = (S_{\rm C}/S_{\rm H})(n_{\rm C}/n_{\rm H})$$

это условие имеет простой вид

$$T < T_{\rm H} = (I_{\rm H} - I_{\rm C})/\ln(\gamma n_{\rm H}/n_{\rm C}) \approx 1.45 \text{ sB}.$$
 (1)

Здесь  $n_{\rm H^+}$  и  $n_{\rm H}$  — концентрации ионов и атомов водорода, а численный коэффициент  $\gamma = 2.5$  определяется отношением статистических весов:

$$\gamma = 10 g_{\rm C} g_{\rm H^+} / g_{\rm H} g_{\rm C^+}$$
.

Данная оценка температуры на наружной границе пристеночной области  $T_{\rm H}$  выполнена для  $n_{\rm H}/n_{\rm C}=2$  (стехиометрия материала стенки). Следует отметить, что в центре при  $T=T_0=2.9$  эВ (см. рис. 2а) в ионном составе почти полностью ионизованной плазмы преобладают ионы водорода  $n_{\rm C^+}/n_{\rm H^+}\approx 0.01$ . При этом  $\gamma\approx 2.5\times 10^{-3}$  и из (1) следует  $n_{\rm H}/n_{\rm C}\approx 10^3$ .

Оценка (1), определяя границу  $T_{\rm H}$ , скрывает соответствующий ей ионный состав плазмы, усложненный радиальным разделением компонентов (об этом речь пойдет ниже). Для проверки достоверности оценки необходимо рассчитать остальные параметры плазмы на найденной границе. Расчет произведем, отталкиваясь от характерных значений параметров плазмы в центре капилляра, приведенных на рис. 2 ( $T_0=2.9~{\rm 3B}$ ,  $n_{e0}\approx 3\times 10^{17}~{\rm cm}^{-3}$ ). Тем же условиям изобарического равновесия между центральной и пристеночной областями и локального термодинамического равновесия (ЛТР) при  $n_{\rm H}/n_{\rm C}=2$  отвечают следующие сочетания параметров.

Полная концентрация углеродного компонента, включая ионы, превышает водородный в  $(n_{C^+} + n_C)/(n_{H^+} + n_H) \sim 5$  раз, что более достоверно в рассматриваемой области, чем указанная исходная стехиометрия (в соответствии с экспериментальными исследованиями [21, 22, 36, 41] водород собирается в центре капилляра, следовательно, углерод должен преобладать у стенки)<sup>3</sup>.

Равновесная степень ионизации плазмы на границе с температурой  $T_{\rm H}\approx 1.45$  эВ из-за легкой ионизуемости углерода составляет в рассматриваемых условиях величину 0.85, что требует учета ионного компонента в расчетах диффузионных скоростей. Поскольку  $n_e\approx n_{\rm C^+}$ , то имеем в пристеночной области с  $T< T_{\rm H}$  тринарную смесь: H, C и  ${\rm C^+}+e$ , которая на внутренней границе при  $T< T_{\rm B}$  переходит в нейтральную бинарную смесь H и C, а за наружной — при  $T>T_{\rm H}-{\rm B}$  почти полностью ионизованную смесь со 100-кратным преобладанием ионов  ${\rm H^+}$  в центре [36, 41]. Эта структура слоев отражена на рис. 4. Во внутренней части пристеночного слоя (кольца) происходит основной рост температуры (от 0.06 эВ на стенке до 0.8 эВ). Далее от 0.8 до 1.45 эВ он происходит в тройной смеси, а затем до ~3 эВ на оси в четырехкомпонентной (добавляются ионы  ${\rm H^+}$ ).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Но даже в случае сохранения указанного стехиометрического отношения стенки для полных концентраций (тогда  $n_{\rm H}/n_{\rm C}\approx 3.3$ ) температура получается ненамного меньше (1.1 эВ).

При этом в центре разряда концентрации атомов ничтожны [21, 22, 36, 41].

Концентрация электронов на наружной границе  $T_{\rm H}$  в предположении ЛТР получается вдвое большей, чем в центре капилляра, что маловероятно и может свидетельствовать о наличии здесь ионизационной неравновесности вследствие ухода зарядов. Это обусловлено близостью стенки. Действительно, судя по экспериментальным данным радиального спада T (рис. 2а и 3а), полученным на выходном срезе капилляра, область "отсутствия" ионов Н занимает очень узкий участок радиуса  $\sim 0.1$  мм, примыкающий к поверхности капилляра (радиус капилляра R = 0.5-1.0 мм).

Совместный уход зарядов на стенку – амбиполярная диффузия ионов и электронов [49-51] может существенно снизить общую концентрацию ионов. Это в большей мере касается водорода из-за его легкости и особенности энергетической структуры, соответственно уменьшается доля Н<sup>+</sup> в ионном составе по сравнению с равновесным случаем. Уменьшение связано с малой константой скорости ступенчатой ионизации атомов H. При T = 1 эВ она на три порядка меньше аналогичной константы для атомов С. Это значит, что и  $n_{H^+}$  в пристеночной области может быть во столько же раз меньше  $n_{C^+}$ , так что полученные здесь при условии ЛТР граничные значения температуры являются оценками снизу.

Вместе с тем уже из этих предварительных оценок следует, что вблизи наружной границы тройной смеси  $T_{\rm H}\approx 1.45$  эВ и концентрация электронов, и степень ионизации за счет углерода выходят на высокие уровни, характерные для центральной области с водородным ионным составом. Сразу за этой границей из-за снижения доли легкоионизуемой углеродной составляющей плазмы и роста T происходит смена ионного состава с углеродного на водородный, которая может сопровождаться небольшим спадом  $n_e$ . Этот спад может быть причиной небольшого провала концентрации электронов на оси, регистрируемого на сверхзвуковом участке струи (рис. 26 и 36).

Теперь рассмотрим особенности смеси C+F, характеризующейся более низкой температурой центральной области. Характерные пиковые значения  $n_e=3\times 10^{17}$  см $^{-3}$  отвечают  $T_0=1.8$  эВ (рис. 3а), тогда как в C+H  $T_0=2.7-3.4$  эВ (рис. 2а). Изменение долей компонентов по радиусу тоже меньше, чем в предыдущем случае (см. рис. 3в), и для грубой оценки граничной температуры  $T_{\rm H}$  используем стехиометрическое отношение материала стенки  $(n_{\rm F^+}+n_{\rm F})/(n_{\rm C^+}+n_{\rm C})=q/p=2$ . В условиях ЛТР оно отвечает отношению

 $n_{\rm F}/n_{\rm C}$  ≈ 20, что на порядок превышает отношение  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$  (см. выше)<sup>4</sup>.

При этих соотношениях рассчитанная в приближении ЛТР наружная граница пристеночной области в этой смеси ( $n_{\text{C}^+}/n_{\text{F}^+}=10$ ) отвечает температуре  $T_{\text{H}}\approx 1.3$  эВ. Концентрация электронов велика  $n_e\approx 2.8\times 10^{17}$  см $^{-3}$ , но не превышает значений на оси, так что ионизационная неравновесность и амбиполярная диффузия здесь слабее. Это обусловлено двумя причинами: первая — большей удаленностью наружной границы пристеночной области от стенки вследствие значительно более низкой (в 1.5 раза) температуры на оси при близких граничных температурах  $T_{\text{H}}$ ; вторая — фтор в 19 раз тяжелее водорода и его ионы диффундируют медленнее.

Степень ионизации плазмы на границе  $T_{\rm H}$  (~1/3 в состоянии ЛТР) тоже ниже, чем в предыдущем случае, и также определяется ионами  $C^+$  в тринарной смеси F, C и  $C^+ + e$ . В центральной области доля ионов  $F^+$  возрастает, хотя ионы  $C^+$  преобладают всюду (рис. 3в), что отличает эту смесь от смеси C+H.

Таким образом, в пристеночной области стоит задача определения скоростей и коэффициентов диффузии в тринарной смеси Y, C и C<sup>+</sup> + e, которая в непосредственной близости к стенке при  $T < T_{\rm B} \approx 0.8$  эВ переходит практически в бинарную смесь атомов Y и C. В направлении к центру температура растет до значений  $T_{\rm H} \approx 1.3-1.45$  эВ, а концентрация электронов может достигать уровня центральной области разряда, которая занимает основной объем капилляра (см. рис. 2–4).

Следует отметить, что объединение электронионного компонента плазмы при диффузии в бинарной смеси рассматривалось в [52] на примере ионизованного Не. Диффузия в тринарной смеси для подобных сред рассматривалась в [53].

## РАДИАЛЬНЫЕ ПОТОКИ ЧАСТИЦ В ПРИСТЕНОЧНОЙ ПЛАЗМЕ

Анализируя потоки частиц между стенкой и центром капилляра и опираясь на экспериментальные данные, можно сделать важные выводы, даже не прибегая к расчету диффузионных коэффициентов. Рассмотрим пристеночную область, где продольным потоком в первом приближении будем пренебрегать. Общий поперечный поток массы испаряющихся атомов со стенки в центр имеет простой вид

$$J = \rho v, \tag{2}$$

 $<sup>\</sup>overline{^4}$  Поэтому использование значения  $n_{\rm F}/n_{\rm C}=2$ , как это делалось для  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ , приводит к явно завышенной граничной температуре ( $T_{\rm H}=2.44$  эВ), заметно превышающей даже  $T_0$ .

где  $\rho$  — общая массовая плотность плазмы;  $\nu$  — ее гидродинамическая (или среднемассовая) скорость, направленная в центр. Выберем систему координат, в которой эта скорость положительна (радиус-вектор направлен к центру). Данная плазма создается разрядом в смеси двух компонентов: водорода (или фтора), i=1, и углерода, i=2. Каждый из них состоит из атомов и ионов, диффузионные потоки которых направлены навстречу друг другу. Здесь будем рассматривать только результирующие потоки. Речь пойдет, в основном, о смеси C+H с указанием особенностей смеси C+F.

Для каждого из компонентов i=1, 2 массовая плотность потока равна

$$J_i = \rho_i (v + V_i), \tag{3}$$

где  $V_i$  — скорость диффузии,  $\rho_i = n_i m_i$  — массовая плотность компонентов, атомные массы составляют  $m_1 = 1$ ,  $m_2 = 12$  (в смеси C+F  $m_1 = 19$ ). По определению, в стационарных условиях диффузионные потоки уравновешивают друг друга [54—56]

$$\rho_1 V_1 = -\rho_2 V_2,\tag{4}$$

так что суммирование (3) по i дает (2):  $J_1 + J_2 = J$ .

Другое важное соотношение следует из граничных условий на стенке. Поскольку испаряющийся со стенки газ подчиняется стехиометрии соединений  $C_p Y_q$ , где  $q/p=2,\ Y=H,\ F$ , то в соответствии с законом сохранения вещества стационарные плотности потоков атомов диссоциированной смеси в пристеночной области находятся в том же стехиометрическом соотношении:

$$\frac{n_1(v+V_1)}{n_2(v+V_2)} = \frac{q}{p} = 2, (5)$$

т.е. стехиометрия материала стенки в движущейся плазме поддерживается не составом газов, а плотностями их потоков (при удалении от стенки нарастающий продольный поток нарушает это граничное условие). Умножая на атомные веса, получаем отношение массовых потоков:

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{\rho_2(v + V_2)}{\rho_1(v + V_1)} = \text{const} = \frac{m_2}{m_1} = 6.$$
 (6)

Во фторуглеродной смеси это отношение в 19 раз меньше.

В отсутствие диффузии или при полном диффузионном равновесии ( $V_i = 0$ ) условие (5) приняло бы вид  $n_1^{\text{рав}}/n_2^{\text{рав}} = 2$ . Потоки, имея одну скорость, переносили бы в центр то же самое массовое соотношение у стенки, отвечающее стехиометрии:

$$\rho_2^{\text{paB}}/\rho_1^{\text{paB}} = J_2/J_1 = m_2/2m_1 = 6 - 6/19$$
. (7)

В действительности этого не происходит, отношение концентраций меняется по радиусу, следовательно, диффузионные скорости не могут быть нулевыми. Это первый важный вывод из анализа потоков.

Из основополагающих уравнений (4) и (5) нетрудно найти простую связь между отношениями скоростей и концентраций, которая понадобится в дальнейшем при решении диффузионной задачи:

$$\frac{V_1}{v} = \frac{2n_2/n_1 - 1}{1 + 2m_1/m_2} = \frac{6}{7} (2n_2/n_1 - 1), \tag{8}$$

$$\frac{V_2}{v} = \frac{2 - n_1/n_2}{2 + m_2/m_1} = -\frac{2 - n_1/n_2}{14}.$$
 (9)

В согласии с экспериментальными данными диффузия должна обеспечить преобладание водорода в центральной области капилляра, т.е. скорость  $V_1$  должна быть направлена в центр, как и v. Тогда, в силу условия (4), поток диффузии атомов С направлен к стенке, т.е.  $V_2$  — отрицательная величина (в соответствии с этим (8) и (9) имеют разные знаки). Следовательно, результатом диффузии является усиление потока  $J_1$  и ослабление потока  $J_2$ , но с сохранением своего направления от стенки, иначе углерод вообще не попадал бы в пространство капилляра. Это ограничивает пределы возможного изменения обоих потоков условием недостижимости в пристеночной плазме исходной стехиометрии:  $n_1/n_2 \le 2$ . Водорода всегда должно быть меньше. При этом отношение (8) всегда положительно, а (9) — отрицательно.

Таким образом, диффузия приводит к большому отклонению от стехиометрии стенки не только на оси, но и на периферии капилляра. Это второй важный вывод.

Но самое главное заключается в зависимостях отношений скоростей (8) и (9) от отношения концентраций. При  $n_2/n_1 > 1$  скорость диффузии водорода в центр (8) может достигать значительных величин  $V_1 > v$ , при том что скорость диффузии углерода к стенке (9) всегда мала —  $V_2 \le v/7$ . Значит, именно диффузия является тем кинетическим механизмом, который способен многократно ускорить водородный и замедлить углеродный потоки со стенок капилляра, обеспечивая преобладание водорода в центральной области, а углерода — около стенок.

По данным экспериментов это преобладание может быть весьма велико: при определенных условиях в центральной области капилляра водородная доля в 100 и более раз превышает углеродную [38, 41] (см. также рис. 2в). При этом даже пятикратное преобладание углерода в нейтральной смеси С+ Н внутреннего пристеночного слоя приводит к очень большому отличию скоростей

радиальных потоков Н и С. Скорости диффузии, согласно (4), будут соотноситься как

$$-\frac{V_1}{V_2} = \frac{m_2 n_2}{m_1 n_1} = 12 \frac{n_2}{n_1} = 60,$$

а результирующие скорости движения легких и тяжелых частиц к центру, согласно (5), как

$$\frac{v+V_1}{v+V_2}=\frac{2n_2}{n_1}=10.$$

При этом скорость диффузии водорода  $V_1$  в  $\sim 8$  раз больше, а скорость диффузии углерода  $V_2$  примерно во столько же раз меньше их гидродинамической скорости v.

В этом различии скоростей и состоит причина разделения компонентов испаряющейся со стенки капилляра смеси и заполнения водородом центральной области. Соотношение скоростей и степень разделения зависят от внешних параметров, прежде всего от энерговклада.

Особенностями смеси C+F, где углерод как более легкий элемент занимает место водорода, являются обратные направления скоростей  $V_i$  и более слабая диффузия к центру капилляра близких по массе атомов F и C, особенно фтора. В результате радиальное изменение состава плазмы заметно меньше, чем в смеси C+H (ср. рис. 2в и 3в). Аналогичные (8) и (9) отношения скоростей в пристеночной области имеют вид

$$\frac{V_1}{v} = -\frac{V_i^p}{50} \left( 1 - 2 \frac{n_2}{n_1} \right),\tag{10}$$

$$\frac{V_2}{v} = \frac{19}{50} \left( \frac{n_1}{n_2} - 2 \right). \tag{11}$$

Вследствие не столь значительного доминирования углерода в центре, состав смеси C+F в пристеночной области ближе к исходной стехиометрии с небольшим преобладанием  $F: n_1/n_2 > 2$ . Тогда, в соответствии с уравнениями (10) и (11), обе скорости диффузии  $V_1$  и  $V_2$  малы по сравнению с гидродинамической скоростью потока от стенки v и разница между уравнениями (10) и (11) может быть невелика. При этом все же скорость диффузии более легкого углерода как минимум втрое выше, чем у фтора. Таким образом, уже на этапе данного предварительного исследования видна ограниченность диффузии в пристеночной смеси C+F, имеющей к тому же малый коэффициент термодиффузии [38].

## ДИФФУЗИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

Следует пояснить, что рассмотренные результирующие скорости  $V_i$  определяются разницей основных диффузионных потоков атомов и ио-

нов. Для C это встречные потоки диффузии атомов в центр  $\rho_{\rm C}V_{\rm C}$  и амбиполярной диффузии ионов с электронами на стенку  $\rho_{\rm C^+}V_{\rm C^+}$ :

$$\rho_2 V_2 = \rho_C V_C + \rho_{C^+} V_{C^+}, \tag{12}$$

где  $V_{\rm C}$  и  $V_{\rm C^+}$  имеют разные знаки. Для почти нейтральных в пристеночной области H или F это тоже совокупность разнонаправленных потоков, порождаемых диффузионной силой (градиентом доли концентрации) и термодиффузией.

В пристеночном, сравнительно нейтральном слое с большим температурным градиентом (от  $T_{\rm C} \approx 0.06-0.08$  эВ до  $T_{\rm B} \approx 0.8$  эВ) разделение компонентов производит термодиффузия. В следующем слое, между  $T_{\rm B}$  и  $T_{\rm H} \approx 1.3-1.45$  эВ подключается амбиполярная диффузия. Рассмотрим это подробней.

Вследствие легкоионизуемости углерода степень ионизации этого слоя - наружной части пристеночной области - в обеих смесях достаточно велика (см. выше), тогда как более холодный внутренний слой, примыкающий к стенке, ионизован слабо. Это порождает мощный поток амбиполярной диффузии ионов С+ и электронов по направлению к стенке. В стационарных условиях при слабом продольном движении вблизи стенки этот поток находится практически в равновесии со встречным потоком диффузии атомов С в центр капилляра. Поэтому результирующий поток радиальной диффузии углеродного компонента  $\rho_2 V_2$  мал по сравнению с каждой из его составляющих из уравнения (12).

Равновесие означает "холостой" ход диффузионного движения в центр, потому что амбиполярная диффузия препятствует прохождению атомов в центральную область. Возникает своего рода цикличное движение углеродного компонента: атомы, двигаясь от стенки, попадают во второй, ионизированный слой пристеночной плазмы, откуда в виде ионов так же быстро возвращаются назад. Лишь небольшая их часть сравнительно медленно со скоростью  $v + V_2$  "пробивается" в центральную область.

Эта задержка углерода и является вторым механизмом разделения компонентов смеси, наряду с термодиффузией в соседнем нейтральном слое. В плазме со фтором этот механизм тоже работает слабее, так как температура там значительно (в 1.5 раза) ниже и граница пристеночной области дальше удалена от стенки, чем в плазме с водородом.

Таким образом, в исследуемой разрядной плазме разделение компонентов испаряющихся со стенок капилляра смесей осуществляется, по меньшей мере, в два этапа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе имеющихся экспериментальных данных предпринята попытка разобраться в сложной пространственно организованной кинетике разряда в узком капилляре, заполняемом потоком газовой смеси с его стенок, который истекает наружу в виде плазменной струи. Показано, что в этой кинетике ключевую роль играет диффузия, являющаяся промежуточным радиальным звеном выноса вещества стенок наружу и механизмом поперечного разделения легкого и тяжелого компонентов смеси. Легкий газ (Н или С), ионизуясь, сосредотачивается в центре капилляра, а тяжелый (С или F) — на его периферии. Разделение связано как со свойствами этих газов (такими, как ионизационная способность), так и с сильной поперечной неоднородностью состава и температуры капиллярной плазмы в пристеночной области, которой и посвящена данная работа. Проведена систематизация поперечной структуры плазменных слоев, которая приводит к необходимости дальнейшего исследования. Например, для решения диффузионной задачи необходимо знать скорость потока атомов у в момент испарения со стенок капилляра.

Прежде всего, в пристеночной области требуется определить скорости и коэффициенты диффузии в тринарной смеси H (F), C и  $C^+ + e$ , которая в непосредственной близости к стенке при  $T \le 0.8$  эВ переходит практически в бинарную смесь атомов Н (F) и С, где главную роль играет термодиффузия (температура резко падает к стенке до 0.06-0.08 эВ). В направлении к центру главную роль будет играть совместная диффузия ионов  $C^+$  и электронов, поскольку температура растет до значений 1.3-1.45 эВ и концентрация электронов может достигать уровня центральной области разряда, занимающей основную часть капилляра. Оба эти процесса (термодиффузия и амбиполярная диффузия) способствуют радиальному разделению компонентов плазмы.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-01129-23-00).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Огурцова Н.Н., Подмошенский И.В., Шелемина В.М. Зависимость температуры и давления плазмы капиллярного разряда с испаряющейся стенкой от геометрии капилляра и тока разряда // ТВТ. 1968. Т. 6. № 1. С. 48.
- Минько Л.Я. Получение и исследование импульсных плазменных потоков. Минск: Наука и техника, 1970. 184 с.
- 3. *Ibrahim E.Z.* The Ablation Dominated Polymethylmethacrylate Arc // J. Phys. D: Appl. Phys. 1980. V. 13. № 9. P. 2045.

- 4. *Keidar M., Boyd I.D.* Ablation Study in the Capillary Discharge of an Electrothermal Gun // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 5. P. 053301.
- 5. *Ruchti C.B.*, *Niemeyer L.E.* Ablation Controlled Arcs // IEEE Trans. Plasma Sci. 1986. V. 14. № 4. P. 423.
- 6. Zhang J., Li X., Hang Y., Yang W. An Electrothermal Plasma Model Considering Polyethylene and Copper Ablation Based on Ignition Experiment // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. № 23. P. 235204.
- 7. *Niemeyer L.E.* Evaporation Dominated High Current Arcs in Narrow Channels // IEEE Trans. Power Appar. Syst. 1978. V. PAS-97. № 3. P. 950.
- 8. *Kim J.U.*, *Clemens N.T.*, *Varghese P.L.* Experimental Study of the Transient Underexpanded Jet Generated by an Electrothermal Capillary Plasma // J. Propuls. Power. 2002. V. 18. № 6. P. 1153.
- 9. *Kameshima T., Kotaki H., Kando M. et al.* Laser Pulse Guiding and Electron Acceleration in the Ablative Capillary Discharge Plasma // Phys. Plasmas. 2009. V. 16. № 9. P. 093101.
- 10. *Kaganovich D., Sasorov P., Cohen C., Zigler A.* Variable Profile Capillary Discharge for Improved Phase Matching in a Laser Wakefield Accelerator // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 6. P. 772.
- 11. *Edamitsu T., Tahara H.* Experimental and Numerical Study of an Electrothermal Pulsed Plasma Thruster for Small Satellites // Vacuum. 2006. V. 80. № 11–12. P. 1223.
- 12. *Ryzhkov S.V.* Current State, Problems, and Prospects of Thermonuclear Facilities Based on the Magneto-inertial Confinement of Hot Plasma // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2014. V. 78. № 5. P. 456.
- 13. Witherspoon F.D., Case A., Messer S.J., Bomgardner R., Phillips M.W., Brockington S., Elton R. A Contoured Gap Coaxial Plasma Gun with Injected Plasma Armature // Rev. Sci. Instrum. 2009. V. 80. P. 083506.
- 14. *Rott M*. The LRT/TUM Small Caliber Electrothermal Accelerator // IEEE Trans. Magn. 1993. V. 29. № 1. P. 597.
- 15. *Dyvik J., Herbig J., Appleton R., O'Reilly J., Shin J.* Recent Activities in Electrothermal Chemical Launcher Technologies at BAE Systems // IEEE Trans. Magn. 2007. V. 43. № 1. P. 303.
- 16. Baranov O., Bazaka K., Kersten H., Keidar M., Cvelbar U., Xu S., Levchenko I. Plasma under Control: Advanced Solutions and Perspectives for Plasma Flux Management in Material Treatment and Nanosynthesis // Appl. Phys. Rev. 2017. V. 4. № 4. P. 041302—1.
- Samal S. Thermal Plasma Technology: The Prospective Future in Material Processing // J. Clean. Prod. 2017. V. 142. P. 3131.
- 18. Авраменко Р.Ф., Бахтин Б.И., Николаева В.И., Поскачеева Л.П., Широков Н.Н. Исследование плазменных образований, инициируемых эрозионным разрядом // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 12. С. 57.
- 19. *Александров А.Ф., Тимофеев И.Б., Черников В.А., Юсупалиев У.* Плазменный тороидальный вихрь в воздухе // ТВТ. 1988. Т. 26. № 4. С. 639.
- 20. *Андрианов А.М.*, *Синицын В.И*. Использование эрозионного разряда для моделирования одного из возможных видов шаровой молнии // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 11. С. 2318.

- 21. *Пащина А.С., Ефимов А.В., Чиннов В.Ф.* Оптические исследования многокомпонентной плазмы капиллярного разряда. Дозвуковой режим истечения // ТВТ. 2016. Т. 54. № 4. С. 513.
- 22. *Пащина А.С., Ефимов А.В., Чиннов В.Ф.* Оптические исследования многокомпонентной плазмы капиллярного разряда. Сверхзвуковой режим истечения // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 669.
- 23. Leonov S., Nebolsin V., Shilov V. Effectiveness of Plasma Jet Effect on Bodies in an Airflow // I Int. Workshop Perspectives of MHD and Plasma Technologies in Aerospace Applications / Ed. Bityurin V. Moscow: IVTAN, 1999. P. 58.
- 24. *Пащина А.С., Дегтярь В.Г., Калашников С.Т.* СВЧантенна на основе импульсной плазменной струи // ТВТ. 2015. Т. 53. № 6. С. 839.
- 25. Pashchina A.S., Karmatsky R.E., Klimov A.I. The Creation of Hypersonic Flows by a Powerful Impulse Capillary Discharge // Tech. Phys. Lett. 2017. V. 43. № 11. P. 1033.
- Pashchina A.S., Karmatsky R.E. Using Triple Langmuir Probe Method for Study High-speed Plasma Flow Created by a Pulsed Capillary Discharge // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1112. P. 012023.
- 27. *Белов С.Н.* Расчет осевого распределения параметров плазмы капиллярного разряда с испаряемой стенкой // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 4. С. 605.
- 28. Zhang J., Li X., Chen L., Zhao Y., Liang L., Xiao X. Investigation of Geometric Effect in Capillary Discharge Plasma Generator Using an Improved Ablation Model // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. V. 53. № 23. P. 235201.
- 29. *Wang W., Kong L., Geng J., Wei F., Xia G.* Wall Ablation of Heated Compound-materials into Non-equilibrium Discharge Plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 7. P. 074005.
- 30. *Li R., Li X., Jia S., Murphy A.B.* A Two-dimensional Capillary Discharge Model Considering the Ablation and Deposition Processes // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 9. P. 093302.
- 31. *Kovitya P., Lowke J.J.* Theoretical Predictions of Ablation-stabilised Arcs Confined in Cylindrical Tubes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 17. № 6. P. 1197.
- 32. *Kim K.*, *Peterson D.R.* A Low Aspect Ratio Electrothermal Gun for Metal Plasma Vapor Discharge and Ceramic Nanopowder Production // J. Mech. Sci. Technol. 2008. V. 22. № 7. P. 1408.
- 33. *Keidar M., Boyd I.D., Beilis I.I.* Model of an Electrothermal Pulsed Plasma Thruster // J. Propuls. Power. 2003. V. 19. № 3. P. 424.
- 34. Kozakov R., Kettlitz M., Weltmann K.-D., Steffens A., Franck C.M. Temperature Profiles of an Ablation Controlled Arc in PTFE: I. Spectroscopic Measurements // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 8. P. 2499.
- 35. Schneidenbach H., Uhrland D., Franke S., Seeger M. Temperature Profiles of an Ablation Controlled Arc in PTFE: II. Simulation of Side-on Radiances // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 8. P. 7402.
- 36. *Pashchina A.S.* Demixing in the Plasma Created in Capillary Discharges with Polymeric Wall // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2100. № 1. P. 012002.

- 37. *Pashchina A.S.* The Influence of Spatial Inhomogeneity of Pulsed Capillary Discharge on the Gas Dynamics of Multicomponent Plasma // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1112. № 1. P. 012013.
- 38. *Pashchina A.S.* Measurements of Electron Number Density and Temperature in a Supersonic Plasma Jet by Optical Emission Spectroscopy // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2100. № 1. P. 012003.
- 39. *Pashchina A.S.*, *Chinnov V.F.*, *Efimov A.V.* Estimation of Gas-dynamic Characteristics of Supersonic Plasma Jets Based on Spectroscopy Results // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1698. № 1. P. 012009.
- 40. *Becerra M., Pettersson J., Franke S., Gorchakov S.* Temperature and Pressure Profiles of an Ablation-controlled Arc Plasma in Air // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 52. P. 434003.
- 41. *Pashchina A.S.* On the Reasons of Spatial Heterogeneity of the Plasma Chemical Composition in Ablation Controlled Discharges // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1698. № 1. P. 012008.
- 42. *Радциг А.А.*, *Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
- 43. *Биберман Л.М.*, *Воробьев В.С.*, *Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.
- 44. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006. 472 с.
- 45. *Преображенский Н.Г., Пикалов В.В.* Неустойчивые задачи диагностики плазмы. Новосибирск: Наука, 1982. 240 с.
- 46. *Пикалов В.В.* Томография плазмы. В кн.: Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2002. С. 563.
- 47. *Лукьянов Г.А.* Сверхзвуковые струи плазмы. Л.: Машиностроение, 1985. 264 с.
- 48. Burton R.L., Turchi P.J. Pulsed Plasma Thrusters // J. Propuls. Power. 1998. V. 14. № 5. P. 716.
- 49. *Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М.* Явления переноса в слабоионизированной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 336 с.
- 50. *Смирнов Б.М.* Свойства газоразрядной плазмы. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 363 с.
- 51. Raizer Yu.P. Gas Discharge Physics / Ed. Allen J.E. Berlin—Heidelberg: Springer, 1991. 449 p.
- 52. *Коршунов О.В., Кавыршин Д.И., Чиннов В.*Ф. Диффузия и плотность атомов в сильноионизованной неоднородной плазме He // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 803.
- 53. *Коршунов О.В., Кавыршин Д.И., Чиннов В.Ф.* Диффузия столкновительной плазмы на примере сильноточной дуги в Не. Бинарная и тринарная ионизованные смеси // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 645.
- Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Мир, 1976. 422 с.
- 55. Ferziger J.H., Kaper H.G. Mathematical Theory of Transport Processes in Gases. Amsterdam—London: North-Holland Pub. Co., 1972. 555 p.
- Силин В.П. Введение в кинетическую теорию газов. М.: Изд-во Физ. ин-та им. П.Н. Лебедева РАН, 1998. 338 с.

УЛК 532.529

# ОСОБЕННОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ПОТОКОМ В ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПОЛОГОЙ КАВЕРНЕ С ПОМОЩЬЮ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАТНЫХ СВЯЗЕЙ

© 2024 г. П. Н. Казанский

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия E-mail: fokkoo@yandex.ru Поступила в редакцию 22.09.2023 г. После доработки 27.11.2023 г. Принята к публикации 04.12.2023 г.

Впервые исследованы различные режимы подавления тонального шума в мелкой каверне при использовании плазменного актуатора в цепи обратной связи. Исследования проведены при скорости потока 37 м/с и числе Рейнольдса 120000. Продемонстрировано снижение амплитуды резонансных пульсаций давления на задней стенке каверны при 12 дБ. Показано, что работа разряда в составе системы с обратной связью позволяет уменьшить энерговклад в разряд в 2.5 раза до 50 Вт/м. Визуализация поля скоростей методом PIV с фазовой синхронизацией позволила восстановить эволюцию когерентных структур в сдвиговом слое каверны. Период когерентных структур в сдвиговом слое соответствует спектру пульсаций давления в каверне.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020029

## **ВВЕДЕНИЕ**

Изучение структуры течения в кавернах проводится с начала прошлого века. При распространенности различных каверн в природе и технике [1] они являются неотъемлемым элементом современных летательных аппаратов. Развитие пульсаций давления и когерентных структур в сдвиговом слое технических каверн приводит к опасным кивкам выпускаемых изделий [2], повреждению установленного в каверне оборудования [3], росту шума обтекания [4, 5].

На дозвуковых и трансзвуковых скоростях спектр пульсаций давления содержит как непрерывную, так и тональную компоненты [6]. Как правило, преобладание случайных компонентов присуще пологим кавернам (отношение длины каверны к ее глубине L/D > 4), а периодических компонентов — глубоким кавернам (L/D < 4). В мелких кавернах механизм формирования тональных пульсаций обусловлен возбуждением так называемых мод. Зарождение возмущений в сдвиговом слое происходит вблизи кромки верхней по потоку стенки. В сдвиговом слое наблюдается избирательное усиление возмущений, при этом формируются крупномасштабные структуры с длиной волны до 30 толщин пограничного слоя. Рассеяние вихрей на нижней стенке приводит к генерации акустических волн, которые распространяются внутри каверны. Акустические волны возбуждают сдвиговый слой вблизи передней кромки, тем самым замыкая петлю естественной обратной связи. Дальнейшее развитие теории [7, 8] позволило учесть толщину пограничного слоя и ограничение по глубине полости при определении частоты резонансных колебаний. Попытка предсказать амплитуду доминирующей моды была осуществлена в [9].

Управление модами основано на модификации сдвигового слоя либо на возбуждении тех или иных возмущений в нем с помощью различных актуаторов. Среди пассивных методов обычно выделяются установка на переднюю кромку шевронов [10], ступеней, секционирование каверны на части [11], а так же скругление передней и задней кромок [12]. Активные методы управления без использования обратной связи обычно предполагают возбуждение в каверне искусственных когерентных структур. Низкочастотное возбуждение различных мод приводит к изменению среднего течения в сдвиговом слое. При достаточно большой амплитуде искусственных возмущений нарастание доминирующей моды происходит медленнее [13]. Это, как правило, ведет к подавлению одних мод и усилению других. Использование высокочастотного возбуждения приводит к увеличению эффективной турбулентной вязкости в сдвиговом слое вблизи передней кромки. В результате уменьшается инкремент усиления волны в сдвиговом слое, который необходим для поддержания резонанса [14]. При этом появляется возможность подавления всех мод одновременно. Данный аспект особенно важен в случаях, когда резонансные частоты трудно предугадать, а использование систем с обратной связью дорого и сложно.

Использование систем обратной связи фундаментально отличается от режимов с разомкнутой связью [15]. В этом случае управление происходит на резонансной частоте соответствующей моды. В результате требуемая для управления мощность ниже. По мере увеличения энерговклада происходит увеличение воздействия на возмущения в пограничном слое вблизи передней кромки каверны. В разомкнутых системах напротив наблюдается пороговое значение воздействия. Таким образом, для систем с обратной связью могут быть снижены требования к механической и диэлектрической прочности узлов, при этом повышается их робастность. К тому же отмечается, что управление как с разомкнутым, так и с замкнутым контуром обеспечивает сопоставимые результаты по уменьшению амплитуды резонансного тона [16] и не оказывает существенного влияния на среднее поле течения. Однако управление с обратной связью делает это, как правило, при меньших на порядок мощностях и имеет дополнительные возможности для модернизации управления при более сложных нестационарных режимах обтекания.

В работах [17, 18] продемонстрировано переключение между модами в кавернах при сверхзвуковых и дозвуковых скоростях с использованием искровых актуаторов для возбуждения сдвигового слоя. Однако данных об использовании плазменных актуаторов для подавления резонансных колебаний в режиме обратной связи найти не удалось. Численное моделирование работы плазменного актуатора на основе барьерного разряда (БР) демонстрирует изменение компоненты объемной силы вблизи электродов и распределение объемной плотности заряда [19]. Представленные значения достаточны для воздействия на возмущения в пограничном слое вблизи передней кромки каверны. Целью данной работы являются демонстрация возможности управления пульсациями давления с помощью БР-актуатора, а также сравнение режимов управления с обратной связью и без нее.

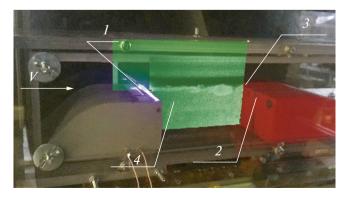
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальные исследования проведены в дозвуковой трубе Д-2 ОИВТ РАН. Труба выполнена по схеме разомкнутого контура с коэффициентом поджатия потока от форкамеры к ра-

бочей части 16:1. Рабочая часть имела сечение  $0.1 \times 0.1 \text{ м}^2$  и длину 0.8 м. Стенки трубы выполнены из оргстекла и обеспечивают оптический доступ. Внутри камеры располагались два тела вытеснения, между которыми формировалась прямоугольная полость (рис. 1). Глубина полости составляла 50 мм, а длина изменялась в диапазоне от 0 до 240 мм. Актуатор монтировался на передней кромке каверны. Он состоял из керамической вставки с наклеенными алюминиевыми электродами по обе стороны пластины. Высоковольтный электрод толщиной 0.05 мм располагался на расстоянии 5 мм от переднего края каверны, его ширина составляла 85 мм. С обратной стороны керамики находился заземленный электрод. Он изолировался диэлектрическим компаундом.

Поле скоростей исследовалось с помощью системы PIV LaVision FlowMaster. Поток засеивался частицами масла диаметром ~1 мкм с временем динамической релаксации порядка 1-2 мкс. Частицы подсвечивались двумя последовательными лазерными импульсами с задержкой между ними  $\sim 2$  мкс, лазерный нож толщиной 0.5 мм ориентировался вдоль направления потока в плоскости симметрии каверны. Изображения регистрировались камерой с разрешением 4 Мпикс, установленной перпендикулярно лазерному ножу. Обработка изображений велась кросскорреляционным методом с размером окна 32 × 32 пикс и перекрытием 50%. Результирующее разрешение векторных полей составило 0.5 мм в плоскости лазерного ножа. Результирующее поле скоростей получалось при осреднении 150 мгновенных кадров.

Колебания давления измерялись миниатюрным датчиком давления Kulite XT-140(M), который устанавливался по средней линии полости на задней стенке каверны в 2 мм от верхнего края (рис. 2). Затем через аналоговый фильтр сигнал



**Рис. 1.** Модель каверны в рабочей части аэродинамической трубы: I — плазменный БР-актуатор; 2 — датчик давления; 3 — задняя подвижная стенка тела вытеснения; 4 — лазерный нож системы PIV, подсвечивающий трассерные частицы (показано условно).

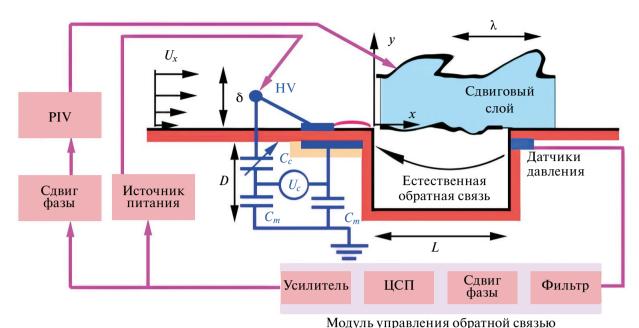


Рис. 2. Принципиальная схема обратной связи и фазовой автоподстройки частоты съемки PIV: ЦСП — цифровой сигнальный процессор.

поступал на вход модуля АЦП-ЦСП-ЦАП LCard E14-440. В модуле производилась обработка сигнала, заключавшаяся в применении к его отсчетам фильтра с конечной импульсной характеристикой. Сигнал с полосовой фильтрацией был почти монохроматическим, соответствующим доминирующей моде с регулируемой фазовой задержкой по отношению к измерениям датчика давления. Преобразованный сигнал с фазовой задержкой ф использовался для модуляции амплитуды напряжения на разряде. Кроме того, он запускал систему PIV, позволявшую проводить фазово-осредненные измерения развития возмущения в резонансных условиях.

Для измерения и контроля мощности разряда был применен метод вольт-кулонных циклограмм, который заключается в анализе циклической зависимости переносимого в БР заряда от мгновенного значения приложенного к электродам напряжения [20-22]. Схема измерения приведена на рис. 2. Ответный электрод был подключен к измерительной емкости  $\hat{C}_m$  номиналом 1 нФ. Согласно уравнению неразрывности тока, заряд, протекающий через разрядную ячейку, равен заряду емкости  $C_m$ . Для исключения из результатов измерений паразитного емкостного тока через систему электродов использовалась схема аналоговой компенсации в виде конденсаторного моста Уитстона. В верхнем плече его устанавливался перестраиваемый вакуумный конденсатор  $C_c = 3 - 50 \text{ п}\Phi$ , емкость которого равнялась емкости электродной системы в отсутствие разряда. При такой схеме рассеиваемая в разряде мощность может быть вычислена как

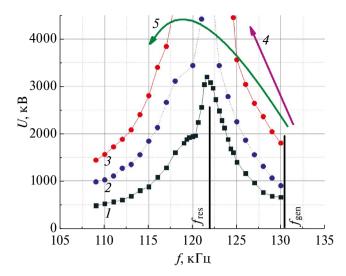
$$P = fE_T = fC_m \oint U_c(t) dU(t),$$

где f — несущая частота приложенного напряжения,  $E_T$  — энерговклад в разряд за период питающего напряжения,  $U_c(t)$  — разность напряжений на измерительных емкостях  $C_m$ . Для измерения  $U_c(t)$  использовался дифференциальный пробник напряжения Pintek DP-150 (погрешность -5%, полоса пропускания — 150 МГц). В данной работе значение  $E_T$  при зафиксированном значении амплитуды приложенного напряжения практически не изменялось в диапазоне частот, соответствующих глубине модуляции разряда. Погрешность измерения мощности данного метода оценивалась в 10%, аналогично работе [23].

Для управления транзисторным источником питания использована частотная модуляция сигнала. Основная частота разряда  $f_{\rm gen}$  = 127 к $\Gamma$ ц была установлена выше резонансной частоты входного контура $f_{\text{res}} = 122 \text{ к}$ Гц (рис. 3). Частота модуляции разряда была настроена на собственную частоту колебаний давления в полости. На первом этапе управление осуществлялось в разомкнутой системе. В качестве сигнала сдвига частоты модуляции использовался внутренний собственный синусоидальный сигнал генератора AWG-4082 с фиксированной амплитудой напряжения  $U_{\text{CL off}} = 5 \text{ B}.$ В этом случае сдвиг несущей частоты составил  $df_{\rm car} = 5$  κΓμ, τακ чτο  $f_{\rm car} = f_{\rm gen} - df_{\rm car} = f_{\rm res}$ .

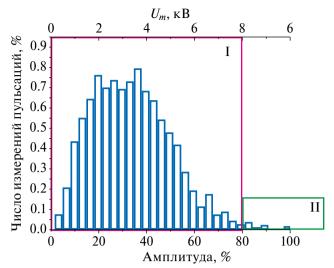
$$f_{\rm car} = f_{\rm gen} - df_{\rm car} = f_{\rm res}.$$

Амплитуда напряжения в режиме частотной модуляции  $U_m$  соответственно была постоянной и достигала 8 кВ. Типичный энерговклад в разряд составлял 130 Вт/м.



**Рис. 3.** Зависимость напряжения разряда от несущей частоты; входное напряжение на усилителе задано регулируемым автотрансформатором (50–160 B): 1-50 B, 2-100, 3-160; стрелки — режимы: 4- линейный, 5- нелинейный.

На втором этапе система работала в режиме обратной связи. Была осуществлена настройка управления обратной связью таким образом. чтобы сигнал источника питания был по возможности пропорционален сигналу амплитуды возмущения пульсаций давления. При этом напряжение на актуаторе было достаточным для воздействия на возмушения вблизи передней кромки, но не превышало пробойных значений диэлектрического компаунда. Поэтому было проанализировано распределение амплитуд пульсаций давления в сдвиговом слое каверны на частоте резонансного пика (рис. 4). Линейное воздействие актуатора на возмущения вблизи передней кромки было реализовано только для амплитуд возмущения менее 80% от максимального, эта область на рис. 4 выделена большим прямоугольником. Дальнейший рост амплитуды с 80 до 100% в нелинейном режиме приводил к снижению напряжения на электродах с 8 до 6 кВ, данная область выделена малым прямоугольником. Это происходило в 1% редких возмущений при условно некорректной работе системы. Влияние таких возмущений считалось незначительным. Таким образом, настройка режима частотной модуляции была реализована для управления амплитудами возмущения менее 80% от максимального значения (рис. 3, верхняя шкала). Сдвиг несущей частоты  $df_{\rm car}$  был пропорционален выходу модуля LCard. В частности, если амплитуда датчика давления составляла 80% от максимальной, то напряжение сигнала модуляции соответствовало 3 В, а напряжение разряда — 8 кВ. Таким образом, несущая частота барьерного разряда преимущественно лежала в диапазоне



**Рис. 4.** Типичная гистограмма амплитуды пульсаций давления для резонансного пика каверны 817  $\Gamma$ ц: I — линейный режим, II — нелинейный.

123—130 кГц (между вертикальными линиями на рис. 3), что соответствовало монотонной квазилинейной зависимости выходного напряжения на электродах актуатора от несущей частоты генератора. Этот диапазон показан стрелкой 4. Характерный энерговклад в разряд составлял 50 Вт/м.

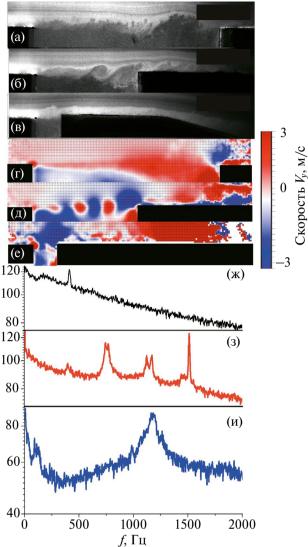
## ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Детальное исследование течения в каверне было проведено для длин полости от 18 до 127 мм. На рис. 5 показаны картины течения, визуализированные неоднородностью засева пыли, а также поля скоростей, снятые на частоте резонансного пика методом фазовой задержки, и спектров пульсаций давления без активного управления актуатором. Приведена структура течения для глубокой, мелкой и переходной каверн. Видно, что каверна генерирует набор акустических тонов с максимальным уровнем звукового давления до 120—130 дБ. Самый низкий тон соответствует числу Струхаля St = 0.8:

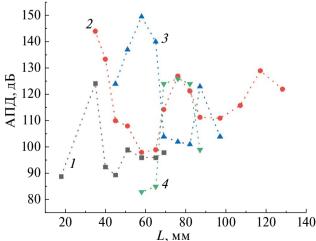
$$St = \frac{fV}{L}$$

где f — частота резонансного пика, V — скорость набегающего потока, L — длина каверны.

Изменение амплитуды пульсаций давления (АПД) в резонансных пиках по мере роста длины каверны представлено на рис. 6. При переходе модели от мелкой  $L/D \gg 1$  к глубокой каверне происходит смещение доминирующей моды в сторону высоких частот. По мере дискретной перестройки течения, когда в полости укладывается N-1 целое количество вихрей,



**Рис. 5.** Мгновенные кадры засева пыли (а)—(в), поля скорости  $V_y$  на резонансном пике (г)—(е), спектры пульсаций давления (ж)—(и) для каверны длиной: (а), (г), (ж) — 127 мм; (б), (д), (з) — 69; (в), (е), (и) — 18.



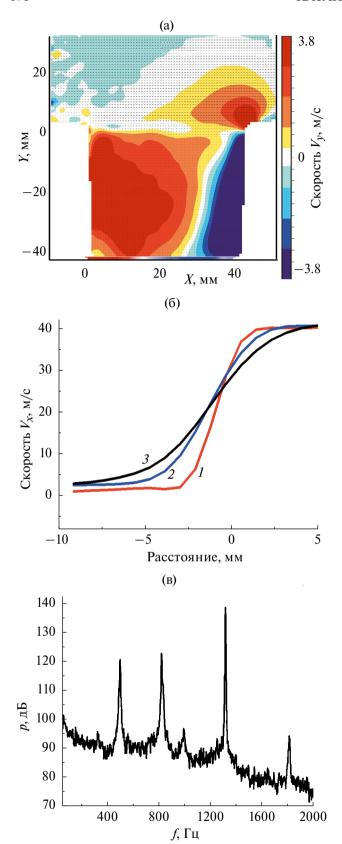
**Рис. 6.** Зависимости амплитуды пульсаций давления от длины каверны для различных резонансных пиков: I-St=0.7, 2-1.4, 3-2.1, 4-2.8.

можно видеть подавление соответствующего этой моде резонансного пика и формирование нового основного резонанса. При этом стоит отметить, что ввиду осреднения сигнала датчиков давления на широком временном промежутке наблюдались перемежающиеся режимы, когда происходила поочередная перестройка течения между N и N-1 модами.

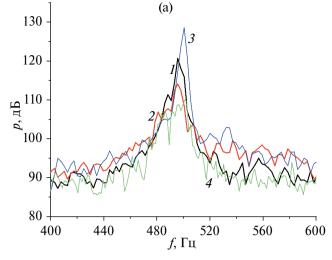
Для реализации и исследования процесса подавления тона каверны был выбран режим с длиной резонатора 61.5 мм и скоростью потока 37 м/с. Число Рейнольдса, исходя из глубины полости 50 мм, составляло примерно 120000. Поле средней скорости показано на рис. 7. Видна типичная структура течения в прямоугольной полости, включающая застойную зону и сдвиговый слой на ее границе. Нарастание сдвигового слоя показано на рис. 7б. У задней стенки его толщина достигает 10 мм.

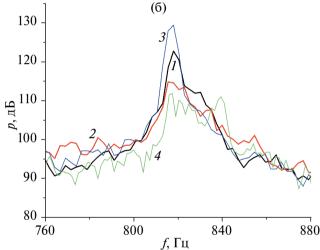
Спектр пульсаций давления представлен на рис. 8. Собственные резонансные колебания обнаружены на частотах 490, 820 и 1325 Гц, которые соответствуют числам Струхаля 0.57, 1.1 и 1.8. Фильтр в контуре обратной связи выборочно настраивался на определенный тон. Полоса пропускания фильтра составляла 127 Гц. Включение плазменного актуатора приводило к снижению резонансной амплитуды со 120 до 112 дБ при сдвиге фазы сигнала на 4.2 рад или увеличению ее амплитуды до 127 дБ, если сдвиг фазы составлял 6 рад. Следует отметить, что влияние плазменного актуатора на пики резонансов на частотах 490 и 820 Гц происходит независимо друг от друга. Возможны все четыре комбинации воздействия на резонансные пики: 1 – увеличение обоих резонансов, 2 – уменьшение резонансов, 3 — увеличение первого резонанса и уменьшение второго резонанса и 4 – обратный случай. Зажигание разряда в режиме отсутствия обратной связи на частоте 2140 Гц приводило к снижению обоих резонансных пиков со 120 до 110 Гц. Очевидно, что независимое управление различными модами в отсутствие обратной связи невозможно. Нерезонансная частота модуляции приводила к инициализации асинхронного схода вихрей, что в итоге нарушало систему естественной обратной связи. Это способствовало перераспределению энергии между модами. Так, на частоте 840 Гц отчетливо виден рост амплитуды пульсаций со 100 до 110 дБ.

Визуализация структуры сдвигового слоя течения в каверне представлена на рис. 9. Вертикальная составляющая скорости потока показана в дискретном виде. Поля скорости получены осреднением 150 мгновенных кадров с одинаковой фазовой задержкой относительно опорного сигнала датчика давления. Длину волны



**Рис.** 7. Структура течения каверны в отсутствие управления (а); профили скорости в сдвиговом слое (б): 1-x=10 мм, 2-20, 3-40; спектр пульсаций давления в каверне (в).

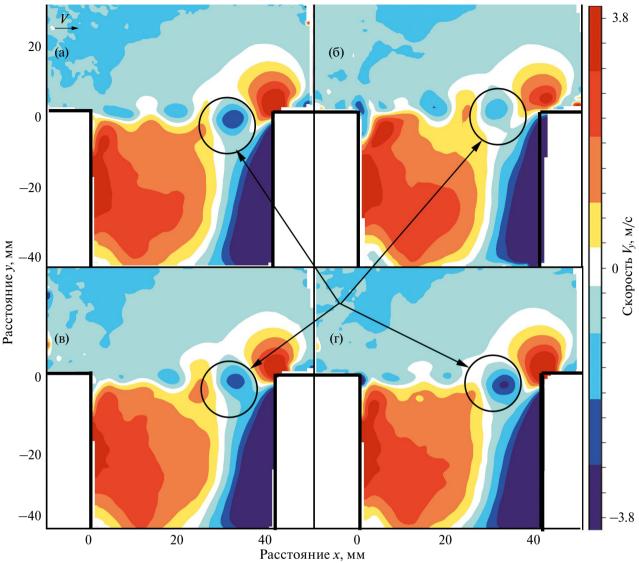




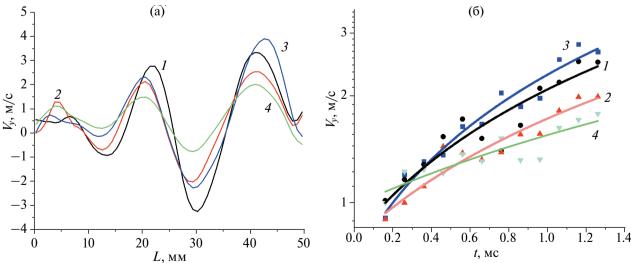
**Рис. 8.** Спектр пульсаций давления при выключенном (а) и включенном (б) актуаторе в режимах раскачки ( $\phi = 6.0$  рад) и подавления ( $\phi = 4.2$  рад) возмущений вблизи резонансных частот f = 490 (а) и 820 Гц (б): I — разряд выключен; 2, 3 — разряд включен, режим обратной связи при  $\phi = 4.2$  и 6.0 соответственно; 4 — разряд включен без обратной связи,  $f_{\text{mod}} = 2100$  Гц.

возмущения можно измерить, наблюдая за эволюцией движения вихревых структур. У передней кромки длина волны составляет 15 мм. По мере движения по течению длина волны возмущения растягивается до 20 мм. Отчетливо видно, что в выделенной кругом области сдвигового слоя вертикальная компонента скорости в случае невозбужденного потока отлична от режимов подавления и раскачки. Структуры течения в высокоскоростной области вне каверны и внутри каверны изменились незначительно.

Более подробный анализ может быть проведен из непосредственных данных вертикальной компоненты скорости в сдвиговом слое рис. 10а. По мере движения жидкости по потоку происходит раскачка возмущений, однако инкремент нарастания для разных режимов разный. Эволюция



**Рис. 9.** Мгновенное поле скоростей в сдвиговом слое каверны: (а) — разряд выключен; (б) — разряд включен,  $f = 2140 \, \Gamma$ ц, режим обратной связи отсутствует; (в) — разряд включен,  $\phi = 4.2$ , режим подавления; (г) — разряд включен,  $\phi = 6.0$ , режим раскачки.



**Рис. 10.** Распределение вертикальной составляющей скорости в сдвиговом слое по длине каверны (а); эволюция нарастания вертикальной составляющей скорости в сдвиговом слое (б): 1-4 – как на рис. 8.

амплитуды скорости в сдвиговом слое показана на рис. 10б. Ее можно аппроксимировать линейно. Амплитуды возмущений для режима подавления с обратной связью и без нее отличаются несущественно. Также видно, что амплитудная пульсация не насыщается и, по-видимому, продолжает расти на определенном участке по потоку от задней кромки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована структура потока в прямоугольной открытой полости с дозвуковой скоростью 37 м/с (М = 0.11). Показано, что каверна генерирует набор акустических тонов с максимальным уровнем звукового давления до 120—130 дБ. По мере уменьшения длины каверны происходило смещение резонансных колебаний в сторону более высоких частот. При этом изменение количества периодов крупномасштабных возмущений приводило к формированию нового резонансного пика, кратного доминирующей структуре вихревых течений.

Управление структурами течения сдвигового слоя осуществлялось на каверне длиной 61.5 мм. Было обнаружено наличие трех резонансных пиков. Вблизи передней кромки зажигался барьерный разряд в режиме обратной связи и без нее. Зажигание разряда на частоте 2160 Гц в отсутствие обратной связи привело к снижению двух резонансных пиков со 120 до 12 дБ. Генерация высокочастотных возмущений способствовала, по-видимому, нарушению организации естественных возмущений, согласованных с акустикой задней кромки каверны. Работа актуатора в режиме обратной связи вносила возмущения в фазе ( $\phi = 6.0$ , режим раскачки) к естественным возмущениям либо в противофазе к ним ( $\phi = 4.2$ , режим подавления). Снижения амплитуды пульсаций давления в режимах с обратной связью и без нее существенно не различались. При этом стоит отметить, что использование режима обратных связей позволило уменьшить энерговклад в разряд в 2.5 раза до 50 Вт/м.

Визуализация течения показала, что разряд не влияет существенным образом на структуру потока внутри каверны и за ее пределами в высокоскоростной области течения. Однако модуль вертикальной компоненты скорости в сдвиговом слое коррелирует с амплитудой резонансного пика для картин течения, полученных с фазовой задержкой на соответственных частотах. Полученные эволюции распространения вихревых структур в сдвиговом слое позволяют утверждать, что насыщения раскачки возмущений не наблюдается ни в одном из режимов, а значит, возможно дополнительное

воздействие на петлю естественной обратной связи для дальнейшего снижения амплитуды резонансных колебаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-29-00353.

Автор благодарит И.А. Моралева за участие в обсуждении основных результатов работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bruggeman J.C., Hirschberg A., van Dongen M.E.H., Wijnands A.P.J., Gorter J. Self-sustained Aero-acoustic Pulsations in Gas Transport Systems: Experimental Study of the Influence of Closed Side Branches // J. Sound Vib. 1991. V. 150. № 3. P. 371.
- Cui P., Zhou G., Zhang Y. et al. Improved Delayed Detached-eddy Investigations on the Flow Control of the Leading-edge Flat Spoiler of the Cavity in the Low-aspect-ratio Aircraft // Aerospace. 2022. V. 9. № 9. P. 1.
- 3. Bower W.W., Kibens V., Cary A. et al. High-frequency Excitation Active Flow Control for High-speed Weapon Release (HIFEX) // 2nd AIAA Flow Control Conf. 2004. № 2513. P. 1.
- 4. Sarohia V., Massier P.F. Control of Cavity Noise // J. Aircr. 1977. V. 14. № 9. P. 833.
- 5. Kook H., Mongeau L., Brown D.V., Zorea S.I. Analysis of the Interior Pressure Oscillations Induced by Flow over Vehicle Openings // Noise Control Eng. J. 1997. V. 45. № 6. P. 223.
- Rossiter J.E. Wind Tunnel Experiments on the Flow over Rectangular Cavities at Subsonic and Transonic Speeds. 1964. http://repository.tudelft.nl/view/aereports/uuid: a38f3704-18d9-4ac8-a204-14ae03d84d8c/
- Bilanin A.J., Covert E.E. Estimation of Possible Excitation Frequencies for Shallow Rectangular Cavities // AIAA J. 1973. V. 11. № 3. P. 347.
- 8. *Tam C.K.W., Block P.J.W.* On the Tones and Pressure Oscillations Induced by Flow over Rectangular Cavities // J. Fluid Mech. 1978. V. 89. № 2. P. 373.
- 9. Sarohia V. Experimental Investigation of Oscillations in Flows over Shallow Cavities in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. Pasadena, California: California Institute of Technology, 1975. P. 114.
- Shaw L., Clark R., Talmadge D. F-111 Generic Weapons Bay Acoustic Environment // J. Aircr. 1988. V. 25. № 2. P. 147.
- 11. Chen Y., Cai L., Jiang D., Li Y., Wang S. Experimental and Numerical Investigations for Dual-cavity Tip Aerodynamic Performance in the Linear Turbine Cascade // Aerospace. 2023. V. 10. № 2. P. 193.
- 12. *Терехов В.И.*, *Калинина С.В.*, *Шаров К.А*. Особенности течения и теплообмена при взаимодействии струи с преградой в форме сферической каверны со скругленной кромкой // ТВТ. 2012. Т. 50. № 2. С. 318.
- 13. *Kibens V.* Discrete Noise Spectrum Generated by Acoustically Excited Jet // AIAA J. 1980. V. 18. № 4. P. 434.
- 14. Stanek M.J., Raman G., Ross J. et al. High Frequency Acoustic Suppression The Role of Mass Flow, the

- Notion of Superposition, and the Role of Inviscid Instability A New Model (Part II) // AIAA Paper 2002-2404, 2002.
- Cattafesta L., Garg S., Choudari M., Li F. Active Control of Flow-induced Cavity Resonance // AIAA-97-1804. 1997.
- Shaw L., Northcraft S. Closed Loop Active Control for Cavity Acoustics // 5th AIAA/CEAS Aeroacoustics Conf. Exhib. 1999. P. 683.
- 17. *Chan S., Zhang X., Gabriel S.* Attenuation of Lowspeed Flow-induced Cavity Tones Using Plasma Actuators // AIAA J. 2007. V. 45. № 7. P. 1525.
- 18. *Webb N., Samimy M.* Control of Supersonic Cavity Flow Using Plasma Actuators // AIAA J. 2017. V. 55. № 10. P. 3346.
- 19. Semenev P.A., Toktaliev P.D. Numerical Modeling of Plasma Actuator Operational Process Based on Di-

- electric Barrier Discharge // Aviat. Engines. 2020. V. 1. N 1. P. 49.
- 20. *Manley T.C.* The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge // Trans. Electrochem. Soc. 1943. V. 84. № 1. P. 83.
- 21. Kriegseis J., Möller B., Grundmann S., Tropea C. Capacitance and Power Consumption Quantification of Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Actuators // J. Electrostat. 2011. V. 69. № 4. P. 302.
- 22. *Пашин М.М.* Измерение энергозатрат в озонаторах с объемным барьерным разрядом // Электричество. 2011. № 1. С. 21.
- 23. *Селивонин И.В.* Модификация электродов в диэлектрическом барьерном разряде и ее влияние на разряд. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ОИВТ РАН, 2022. 161 с.

## = ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ =

УЛК 536.7

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТИТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2024 г. К. В. Хишенко<sup>1, 2, 3, \*</sup>

1 Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия 2 Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия 3 Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия \*E-mail: konst@ihed.ras.ru
Поступила в редакцию 15.12.2022 г.
После доработки 12.01.2024 г.
Принята к публикации 14.02.2024 г.

Предложено уравнение состояния для титана в форме аналитической функции давления от удельного объема и удельной внутренней энергии. Сопоставление результатов расчета ударных адиабат для образцов различной начальной плотности с имеющимися данными ударно-волновых экспериментов свидетельствует об адекватности описания термодинамических свойств объемно-центрированной кубической кристаллической фазы и расплава этого металла в области высоких давлений. Разработанное уравнение состояния может быть использовано при моделировании различных адиабатических процессов в веществе при интенсивных импульсных воздействиях.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020039

## **ВВЕДЕНИЕ**

Развитие средств интенсивного импульсного воздействия на материалы оказывает стимулирующее влияние на исследования при высоких плотностях энергии [1—3]. К примеру, с помощью газовых пушек [4, 5], взрывомагнитных генераторов [6—8], импульсных источников лазерного излучения [9—11], генераторов импульсов тока [12—14] создаются состояния вещества при высоких давлениях и удельных внутренних энергиях. Для анализа и численного моделирования динамики физических процессов при таких воздействиях необходимо знать уравнение состояния [15—21] используемого материала во всем реализуемом диапазоне термодинамических параметров.

Эксперименты с ударными волнами служат источником информации о термодинамических свойствах исследуемых веществ в форме взаимосвязи давления P, удельного объема V и удельной внутренней энергии E [1, 3]. На основе данных таких экспериментов может быть построено, в частности, уравнение состояния E = E(V, P) или P = P(V, E) [18, 22, 23], которое позволяет сделать систему уравнений движения вещества замкнутой [10]. Следует отметить, что в этом случае температура может быть определена с использованием соотношений термодинамики и допол-

нительной информации, например, по тепловому расширению вещества при атмосферном давлении [24] или температуре вещества за фронтом ударной волны [25].

Титан и его сплавы широко применяются в качестве конструкционных материалов, несущих большие силовые и тепловые нагрузки [26]. Известны различные полуэмпирические уравнения состояния этого металла в области высоких давлений [21, 23, 27—34].

В настоящей работе для титана предложено новое уравнение состояния, отличительной особенностью которого является лежащее в его основе простое выражение [35], задающее аналитическую функцию P(V, E) и применявшееся ранее для других металлов [36—39]. Для иллюстрации качества предложенного уравнения состояния проведено сопоставление расчетных ударных адиабат образцов различной начальной плотности с имеющимися для титана данными ударно-волновых экспериментов.

## МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В выбранной модели уравнения состояния [35] давление выражается через удельный объем и удельную внутреннюю энергию вещества в виде суммы холодной (при нулевой температуре, T=0) и тепловой частей:

$$P(V,E) = P_c(V) + \frac{\Gamma(V,E)}{V} [E - E_c(V)], \quad (1)$$

$$\Gamma(V, E) = \gamma_i + \frac{\gamma_c(V) - \gamma_i}{1 + \sigma^{-2/3} \left[E - E_c(V)\right] / E_a}, \quad (2)$$

где  $E_c$ ,  $P_c$  и  $\gamma_c$  — внутренняя энергия, давление  $P = -(\partial E/\partial V)_S$  и коэффициент Грюнайзена  $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$  на холодной кривой (изотерме T=0);  $\sigma = V_0/V$  — степень сжатия,  $V_0$  — удельный объем рассматриваемого материала при нормальных условиях;  $\gamma_i$  и  $E_a$  — константы.

Внутренняя энергия и давление на холодной кривой задаются в виде [40, 41]

$$E_c(V) = \frac{V_{0c}B_{0c}}{m-n} \left(\frac{\varsigma^m}{m} - \frac{\varsigma^n}{n}\right) + E_s, \tag{3}$$

$$P_c(V) = B_{0c} \frac{\varsigma^m - \varsigma^n}{m - n} \varsigma, \tag{4}$$

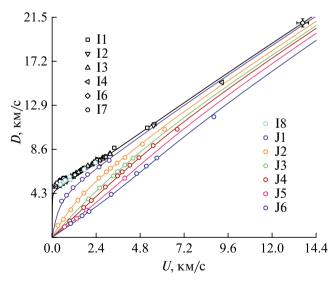
где  $\varsigma = V_{0c}/V; V_{0c}$  и  $B_{0c}$  — удельный объем и модуль объемного сжатия при P=0 и T=0;

$$E_s = \frac{V_{0c}B_{0c}}{mn},\tag{5}$$

m и n — константы.

Коэффициент Грюнайзена на холодной кривой задается согласно выражению [36–39, 42]

$$\gamma_c(V) = 2/3 + (\gamma_{0c} - 2/3) \frac{\delta_n + \ln^2 \sigma_m}{\delta_n + \ln^2 (\sigma/\sigma_m)}, \quad (6)$$



**Рис. 1.** Волновая D и массовая U скорости на ударных адиабатах образцов титана различной начальной плотности  $\rho_{00}$ : линии — результаты расчета по (1)—(7) для  $\rho_{00}=4.5, 4.03, 3.03, 2.25, 1.8, 1.24 и <math>0.8$  г/см $^3$  (сверху вниз); маркеры — данные экспериментов (I1 — [50]; I2 — [56]; I3 — [48, 49, 51, 52]; I4 — [53]; I6 — [57]; I7, J1—J4, J6 — [54]; I8, J5 — [55]); волнистая линия — примерное положение нижней границы области  $\beta$ -фазы при ударном нагружении.

в котором  $\delta_n$  и  $\sigma_m$  — константы,

$$\gamma_{0c} = \gamma_i + (\gamma_0 - \gamma_i) \left[ 1 + \frac{E_0 - E_c(V_0)}{E_a} \right]^2, \quad (7)$$

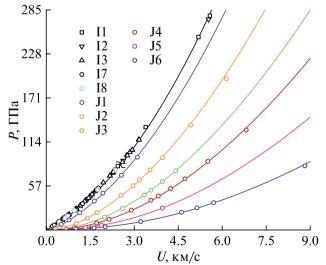
 $E_0$  и  $\gamma_0$  — удельная внутренняя энергия и коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях,  $P(V_0, E_0) = P_0 = 0.1 \text{ M}\Pi a$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ТИТАНА

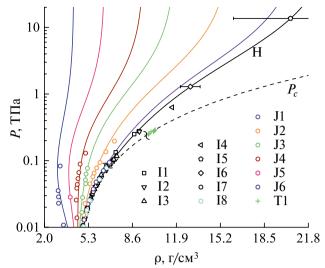
На рис. 1—3 представлены результаты расчета термодинамических характеристик титана при высоких давлениях на основе представленной выше модели в сравнении с некоторыми имеющимися экспериментальными данными.

Титан при нормальных условиях имеет гексагональную плотноупакованную структуру ( $\alpha$ -фаза), которая при изотермическом увеличении давления превращается в другую гексагональную структуру ( $\omega$ -фаза) [43—45]. При повышении температуры образуется объемно-центрированная кубическая структура ( $\beta$ -фаза) титана [43, 45, 46] (при 0.1 МПа переход  $\alpha$ - $\beta$  происходит при 1155 K [46]), которая при атмосферном давлении плавится при 1941 K [43]. В ходе сжатия титана при постоянной комнатной температуре образование  $\beta$ -фазы отмечается при 243 ГПа [47].

Ударная сжимаемость титана изучена с использованием традиционных взрывных систем до давлений 120 ГПа [48—55]. С помощью легкогазовой пушки измерения параметров ударных волн в образцах этого металла проведены до давлений около 270 ГПа [56]. Применение специальных взрывных систем позволило для титана расширить изученный диапазон до 1.3 ТПа [50, 53, 57].



**Рис. 2.** Давление P и массовая скорость U на ударных адиабатах образцов титана различной начальной плотности; обозначения аналогичны рис. 1.



**Рис. 3.** Давление P в зависимости от плотности  $\rho$  при изотермическом и ударном сжатии титана: сплошные и штриховая линии — результаты расчета ударных адиабат (H) для  $\rho_{00}=4.5, 4.03, 3.03, 2.25, 1.8, 1.24$  и 0.8 г/см<sup>3</sup> (справа налево) и холодной кривой  $P_c$  по представленному уравнению состояния; маркеры — данные экспериментов по сжатию образцов при постоянной комнатной температуре (T1 — [47]) и в ударных волнах (I1 — [50]; I2 — [56]; I3 — [48, 49, 51, 52]; I4 — [53]; I5 — [58, 59]; I6 — [57]; I7, J1—J4, J6 — [54]; I8, J5 — [55]); волнистые линии — примерное положение нижней границы области  $\beta$ -фазы при ударном и изотермическом сжатии.

В сильной ударной волне от подземного ядерного взрыва в этом металле зарегистрировано давление около 14 ТПа [58, 59].

Построенное уравнение состояния для титана обобщает данные экспериментов при высоких давлениях в области объемно-центрированной кубической твердой фазы и расплава. Расчет ударных адиабат проведен по уравнениям гидродинамики [1, 39] для образцов различной начальной плотности. Рис. 1—3 иллюстрируют хорошее согласие расчетных результатов с имеющимися экспериментальными данными (при ударном сжатии исходно сплошных образцов от 85 ГПа, при изотермическом сжатии при комнатной температуре от 243 ГПа) до максимального достигнутого в эксперименте давления.

Параметры уравнения состояния титана по модели (1)—(7) выбраны согласно требованию оптимального описания имеющихся экспериментальных данных в области высоких давлений следующими:  $V_0 = 0.22173 \text{ см}^3/\Gamma$ ,  $V_{0c} = 0.22071 \text{ см}^3/\Gamma$ ,  $B_{0c} = 91.7879 \text{ ГПа}$ , m = 0.45, n = 0.82,  $\sigma_m = 0.8$ ,  $\delta_n = 1.16$ ,  $\gamma_{0c} = 1.37$ ,  $\gamma_i = 0.47$ ,  $E_a = 52 \text{ кДж/г}$ .

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Результаты, полученные по представленному уравнению состояния титана, хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеющими-

ся для этого металла в области объемно-центрированной кубической твердой фазы и расплава. Это уравнение состояния может быть использовано для расчета термодинамических характеристик титана при анализе физических явлений при высоких плотностях энергии.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
- Physics of High Energy Density / Eds. Caldirola P., Knoepfel H. N.Y.: Acad. Press, 1971.
- 3. *Бушман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортов В.Е.* Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1988.
- 4. *Ростилов Т.А., Зиборов В.С.* Экспериментальное исследование ударных волн в режиме стационарного распространения в полимеризованной эпоксидной смоле // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 922.
- 5. Rodionov E.S., Pogorelko V.V., Lupanov V.G., Mayer P.N., Mayer A.E. Modified Taylor Impact Tests with Profiled Copper Cylinders: Experiment and Optimization of Dislocation Plasticity Model // Materials. 2023. V. 16. № 16. P. 5602.
- 6. Гриневич Б.Е., Демидов В.А., Ивановский А.В., Селемир В.Д. Взрывомагнитные генераторы энергии и их применение в научных экспериментах // УФН. 2011. Т. 181. № 4. С. 422.
- Минцев В.Б. Динамические методы в физике неидеальной плазмы. Начало // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 885.
- 8. Козлов А.В., Маштаков А.В., Шурупов А.В., Гусев А.Н., Завалова В.Е., Шурупов М.А., Шурупова Н.П., Житлухин А.М., Бахтин В.П. Нелинейные плазменные нагрузки с питанием от взрывомагнитных генераторов в режиме растущей мощности // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 331.
- 9. Хохлов В.А., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Ашитков С.И., Ситников Д.С., Хищенко К.В., Петров Ю.В., Манохин С.С., Неласов И.В., Шепелев В.В., Колобов Ю.Р. Плавление титана ударной волной, вызванной мощным фемтосекундным лазерным импульсом // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 9. С. 576.
- Семенов А.Ю., Абросимов С.А., Стучебрюхов И.А., Хищенко К.В. Изучение динамики волновых процессов сжатия и расширения в палладии при пикосекундном лазерном воздействии // ТВТ. 2023. Т. 61. № 4. С. 542.
- Ашитков С.И., Струлёва Е.В., Комаров П.С., Евлашин С.А. Ударное сжатие молибдена при воздействии ультракороткими лазерными импульсами // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 790.
- 12. Barengolts S.A., Uimanov I.V., Oreshkin V.I., Khishchenko K.V., Oreshkin E.V. Effect of the Temperature of an

- Electrode Microprotrusion on the Microcrater Formation on the Electrode Surface upon Pulsed and Radiofrequency Vacuum Breakdowns // Vacuum. 2022. V. 204. P. 111364.
- 13. *Онуфриев С.В., Савватимский А.И.* Электросопротивление жидкого углерода (до 9000 K) и жидкого гадолиния (до 6000 K) при повышенном давлении и высоких температурах // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 685.
- 14. *Kondratyev A.M.*, *Rakhel A.D.* Measurements of Shock-Propagation Velocities in Liquid Lead across the Metal-Nonmetal Transition Range // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. № 19. P. 195134.
- Маевский К.К. Численное моделирование термодинамических параметров германия // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 837.
- 16. *Николаев Д.Н.*, *Ломоносов И.В.* Уравнение состояния оксида железа при давлении ≤1 ТПа // ТВТ. 2023. Т. 61. № 2. С. 318.
- 17. *Бобров В.Б.* О замкнутом интерполяционном уравнении состояния для простой жидкости // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 349.
- 18. *Ломоносов И.В.* Уравнения состояния сапфира, кремнезема, периклаза и рутила // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 473.
- 19. *Шумихин А.С.* Проблема уравнения состояния тугоплавких металлов в околокритической области // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 655.
- 20. *Бельхеева Р.К.* О влиянии пористости и давления на параметры уравнения состояния пористых веществ // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 693.
- 21. *Медведев А.Б.* Определение плотности ядра Земли на основе уравнений состояния железа и титана при высоких давлениях и температурах // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 854.
- 22. *Бушман А.В.*, *Фортов В.Е.* Модели уравнения состояния вещества // УФН. 1983. Т. 140. № 2. С. 177.
- Cox G. An Equation of State for Ti-6Al-4V // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1426. P. 1559.
- 24. *Фортов В.Е.* Уравнения состояния конденсированных сред // ПМТФ. 1972. № 6. С. 156.
- 25. Николаев Д.Н., Пяллинг А.А., Хищенко К.В., Терновой В.Я., Фортов В.Е. Термодинамические свойства бромоформа при высоких давлениях // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 10. С. 98.
- 26. *Chekhovskoi V.Ya., Fokin L.R., Peletskii V.E., Petukhov V.A., Shur B.A.* Handbook of Titanium-Based Materials: Thermophysical Properties, Data and Studies. N.Y.: Begell House, 2007.
- 27. *Greeff C.W., Trinkle D.R., Albers R.C.* Shock-Induced α–ω Transition in Titanium // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 5. P. 2221.
- Kerley G.I. Equations of State for Titanium and Ti6A14V Alloy. Sandia Report SAND2003-3785. Albuquerque, NM: Sandia National Lab., 2003.
- 29. *Pecker S., Eliezer S., Fisher D., Henis Z., Zinamon Z.* A Multiphase Equation of State of Three Solid Phases, Liquid, and Gas for Titanium // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 3. P. 043516.
- 30. *Povarnitsyn M.E., Khishchenko K.V., Levashov P.R.* Simulation of Shock-Induced Fragmentation and Vaporization in Metals // Int. J. Impact Eng. 2008. V. 35. № 12. P. 1723.

- 31. *Кинеловский С.А., Маевский К.К.* Простая модель расчета ударных адиабат порошковых смесей // ФГВ. 2011. Т. 47. № 6. С. 101.
- 32. *Cox G*. An Equation of State for Titanium // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 286. P. 012043.
- 33. *Молодец А.М., Гольшев А.А.* Электропроводность и полиморфный переход титана в мегабарной области давлений ударного сжатия // ФТТ. 2014. Т. 56. № 12. С. 2435.
- 34. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Titanium at High Energy Densities // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 774. P. 012001.
- 35. *Хищенко К.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н.* Динамическая сжимаемость, адиабаты разгрузки и уравнение состояния стильбена при высоких плотностях энергии // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 2. С. 57.
- 36. *Khishchenko K.V.* Equation of State of Hafnium at High Pressures in Shock Waves // Phys. Wave Phenom. 2023. V. 31. № 2. P. 123.
- 37. *Khishchenko K.V.* Equation of State for Tantalum at High Pressures in Waves of Shock Compression and Isentropic Expansion // Phys. Wave Phenom. 2023. V. 31. № 4. P. 273.
- 38. *Хищенко К.В.* Уравнение состояния алюминия при высоких давлениях // ТВТ. 2023. Т. 61. № 3. С. 477.
- 39. *Хищенко К.В.* Уравнение состояния циркония при высоких давлениях // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 783.
- 40. *Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е., Хищен-ко К.В.* Уравнения состояния полимерных материалов при высоких давлениях // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 1. С. 64.
- 41. *Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е., Хищен-ко К.В.* Уравнения состояния насыщенных органических соединений при высоких давлениях // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 5. С. 97.
- 42. Khishchenko K.V. Equation of State for Bismuth at High Energy Densities // Energies. 2022. V. 15. № 19. P. 7067.
- 43. *Тонков Е.Ю*. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
- 44. *Sikka S.K., Vohra Y.K., Chidambaram R.* Omega Phase in Materials // Prog. Mater. Sci. 1982. V. 27. P. 245.
- 45. Dewaele A., Stutzmann V., Bouchet J., Bottin F., Occelli F., Mezouar M. High Pressure—Temperature Phase Diagram and Equation of State of Titanium // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 13. P. 134108.
- 46. McQuillan A.D. Some Observations on the  $\alpha$ - $\beta$  Transformation in Titanium // J. Inst. Metals. 1950. V. 18. P 249
- 47. Akahama Y., Kawaguchi S., Hirao N., Ohishi Y. Observation of High-Pressure BCC Phase of Titanium at 243 GPa // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 3. P. 035901.
- 48. Walsh J.M., Rice M.H., McQueen R.G., Yarger F.L. Shock-Wave Compressions of Twenty-Seven Metals. Equations of State of Metals // Phys. Rev. 1957. V. 108. № 3. P. 196.
- 49. *McQueen R.G.*, *Marsh S.P.* Equation of State for Nineteen Metallic Elements from Shock-Wave Measurements to Two Megabars // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 7. P. 1253.
- 50. *Крупников К.К.*, *Баканова А.А.*, *Бражник М.И.*, *Трунин Р.Ф*. Исследование ударной сжимаемости

хищенко

- титана, молибдена, тантала и железа // ДАН СС-СР. 1963. Т. 148. № 6. С. 1302.
- 51. McQueen R.G., Marsh S.P., Taylor J.W., Fritz J.N., Carter W.J. The Equation of State of Solids from Shock Wave Studies // High-Velocity Impact Phenomena / Ed. Kinslow R. N.Y.: Acad. Press, 1970. P. 293.
- 52. LASL Shock Hugoniot Data / Ed. Marsh S.P. Berkeley, CA: Univ. of California Press, 1980.
- 53. Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Дудоладов И.П., Дынин Е.А., Трунин Р.Ф., Чекин Б.С. Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности // ПМТФ. 1981. № 2. С. 3.
- 54. *Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Медведев А.Б.* Сжатие титана в ударных волнах // ТВТ. 1999. Т. 37. № 6. С. 881.
- 55. Трунин Р.Ф., Гударенко Л.Ф., Жерноклетов М.В., Симаков Г.В. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. Саров: РФЯЦ—ВНИИЭФ, 2006.

- Isbell W.H., Shipman F.H., Jones A.H. Hugoniot Equation of State Measurements for Eleven Materials to Five Megabars. Material Science Laboratory Report MSL-68-13. Warren, MI: General Motors Tech. Center. 1968.
- 57. *Трунин Р.Ф., Панов Н.В., Медведев А.Б.* Сжимаемость железа, алюминия, молибдена, титана и тантала при давлениях ударных волн в 1—2.5 ТПа // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 7. С. 572.
- 58. Трунин Р.Ф., Илькаева Л.А., Подурец М.А., Попов Л.В., Печенкин Б.В., Прохоров Л.В., Севастьянов А.Г., Хрусталев В.В. Измерение ударной сжимаемости железа, меди, свинца и титана при давлениях в 20 ТПа // ТВТ. 1994. Т. 32. № 5. С. 692.
- 59. *Трунин Р.Ф.* Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // УФН. 1994. Т. 164. № 11. С. 1215.

УЛК 621.039.534.54:621.364

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТОГО СПЛАВА ССуЗ С БАРИЕМ

© 2024 г. И. Н. Ганиев<sup>1, \*</sup>, О. Х. Ниезов<sup>2</sup>, С. У. Худойбердизода<sup>1, \*\*</sup>, Б. Б. Эшов<sup>3</sup>, Н. М. Муллоева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ГНУ Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ, Душанбе, Республика Таджикистан <sup>2</sup>Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан <sup>3</sup>ГУ Центр по исследованию инновационных технологий НАНТ, Душанбе, Республика Таджикистан \*E-mail: ganievizatullo48@gmail.com \*\*E-mail: saidmir010992@mail.ru
Поступила в редакцию 02.06.2023 г.
После доработки 02.06.2023 г.
Принята к публикации 03.10.2023 г.

В работе удельная теплоемкость и термодинамические функции свинцово-сурьмянистого сплава ССу3, легированного барием, определялись в режиме охлаждения по известной теплоемкости эталонного образца из меди марки М00. Обработкой кривых скоростей охлаждений образцов из сплава ССу3 с барием и эталона получены полиномы, описывающие их скорости охлаждения. С использованием скоростей охлаждения исследуемых образцов и эталона и их массы рассчитана удельная теплоемкость сплава ССу3 с барием в зависимости от температуры. Показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается. С увеличением содержания бария теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются, а значение энергии Гиббса растет.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020046

## **ВВЕДЕНИЕ**

В современной промышленности широко применяются различные сплавы на основе свинца с добавками сурьмы и других элементов, которые отличаются легкоплавкостью и относительно низкой ценой. Кроме того, легированные свинцовые сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами, что позволяет использовать их в производстве деталей, работающих в условиях трения и скольжения. Для изготовления свинцовых листов необходимо, чтобы исходный материал обладал достаточной конструкционной прочностью, поэтому структура таких сплавов представляет собой разнородную систему с включением мягких и твердых элементов в различных пропорциях. Таким образом, получаются детали с гибкой структурой, которая в процессе работы, благодаря наличию мягкого свинца, приспосабливается к поверхностям сопряженных механизмов, а наличие твердых элементов обеспечивает высокую прочность и износостойкость таких изделий [1].

Основные легирующие элементы свинцовых сплавов — это олово, сурьма, кальций, медь, ни-

кель, мышьяк и кадмий. Эти элементы вводятся для повышения основных физико-химических характеристик конечного металла. Так. мышьяк увеличивает термическую устойчивость, медь минимизирует ликвацию в процессе литья, кадмий улучшает антикоррозийные свойства, никель придает структуре поверхности износостойкость. Особой популярностью пользуются свинцовые сплавы, легированные кальцием, так называемые кальциевые баббиты, обладающие высокой плотностью и термостойкостью. Сопоставимой по объему спроса является еще одна большая группа — свинцово-сурьмянистые сплавы, применяющиеся в производстве аккумуляторных батарей и изготовлении долговечных оболочек электрических кабелей высокого напряжения [2].

Свинец в сравнении с другими металлами обладает малой химической активностью и высокой коррозионной стойкостью. К недостаткам свинцовых оболочек, выполняемых из свинца при общем количестве примесей до 0.1%, в первую очередь следует отнести низкую механическую прочность, вибростойкость и сопротивление ползучести. Для повышения вибростойкости

оболочек наиболее эффективным средством является применение не технически чистого свинца, а его сплавов [3, 4].

В литературе не удается найти сведений о влиянии щелочноземельных металлов на теплофизические свойства свинцового сплава ССу3. Изучено влияние щелочных металлов на теплоемкость свинцовых баббитов [5, 6].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния бария на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 в режиме охлаждения.

## ТЕОРИЯ, МЕТОД, СХЕМА УСТАНОВКИ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Теплоемкость — характеристика процесса перехода между двумя состояниями термодинамической системы, которая зависит и от пути процесса, и от способа нагревания или охлаждения. Неоднозначность в определении теплоемкости на практике устраняется с помощью выбора и фиксации пути квазистатического процесса (обычно оговаривается, что процесс происходит при постоянном давлении, равном атмосферному). При однозначном выборе процесса теплоемкость становится параметром состояния и теплофизическим свойством вещества, образующего термодинамическую систему.

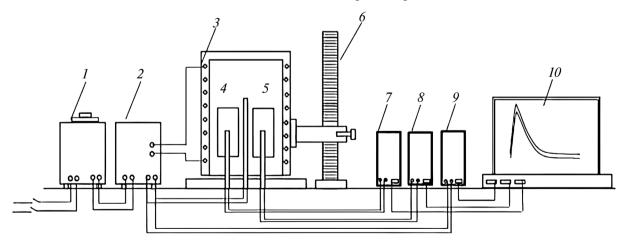
Теплоемкость гетерогенных систем представляет наиболее сложный случай для термодинамического анализа. На диаграмме состояния перемещение вдоль кривой равновесия фаз сопровождается изменением и давления p, и температуры T. Если в процессе нагрева происходит смещение точки фазового равновесия, то это дает дополнительный вклад в теплоемкость, поэто-

му теплоемкость гетерогенной системы не равна сумме теплоемкостей составляющих ее фаз, но превосходит ее. На фазовой диаграмме при переходе от гомогенного состояния к области существования гетерогенной системы, теплоемкость испытывает скачок.

Практическое значение исследований теплоемкости важно для расчетов энергетических балансов процессов в химических реакторах и других аппаратах химического производства, а также для выбора оптимальных теплоносителей. Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур — от предельно низких до высоких — является основным методом определения термодинамических свойств вешеств.

Обычно измерения теплоемкости производятся на установке ИТС-400, предназначенной для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости [7]. В настоящей работе исследование теплоемкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Методика основана на применении динамического С-калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером [7]. Через автотрансформатор 1включается электропечь 3, нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора 2. Электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец 4 и эталон 5 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного торца, в которые вставлены термопары 4, 5. Концы термопар подведены к цифровым многоканальным термометрам 7–9, которые подсоединены к компьютеру 10.

По показаниям цифрового многоканального термометра 7 отмечается значение начальной



**Рис. 1.** Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения: I – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – образец, 5 – эталон, 6 – стойка электропечи, 7 – цифровой термометр измеряемого образца, 8 – цифровой термометр общего назначения, 9 – цифровой термометр эталона, 10 – регистрационный прибор.

температуры. Исследуемый образец 4 и эталон 5 вдвигаются в электропечь 3 и нагреваются до нужной температуры при контроле температуры по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере 10. Далее измеряемый образец 4 и эталон 5 одновременно выдвигаются из электропечи 3. С этого момента фиксируется снижение температуры. Показания цифровых термометров 7-9 записываются на компьютере 10 через фиксированное время 10 с. Образец и эталон охлаждаются до температуры ниже  $30^{\circ}$ С.

Одним из методов, позволяющих корректно установить температурную зависимость теплоемкости металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов — исследуемого и эталонного — по закону охлаждения Ньютона—Рихмана.

Зная удельную теплоемкость эталона  $C_{p_1}^0$ , скорости охлаждения эталона  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_1$  и исследуемого образца  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_2$  и массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , можно рассчитать теплоемкость вещества  $C_{p_2}^0$  по формуле

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{dt}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{dt}\right)_2}.$$
 (1)

Обоснование правомочности использования данного уравнения для определения теплоемкости твердых веществ представлено в работах [7–11]. При работе с формулой (1) можно допустить, что коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Теплоемкость свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием измерялась в режиме охлаждения по методикам, описанным в [12–16]. Обработка результатов измерений и построение графиков производилось с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составляло

 $R_{\rm K} > 0.983$ , что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от  $40^{\circ}$ С до  $400^{\circ}$ С составляла  $\pm 1\%$ , а в интервале более  $400^{\circ}$ С —  $\pm 2.5\%$ . Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике в данной работе составила 1.2%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения сплавов при температурах 600—650°С использовалась шахтная печь типа СШОЛ. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Количество добавки бария в сплаве ССу3 составило 0.01—0.5 мас. %.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплава CCy3, легированного барием, представлены на рис. 2а и описываются уравнением вида

$$T = ae^{-bt} + pe^{-kt}, (2)$$

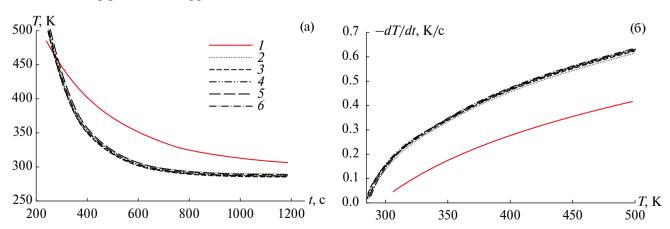
где a, b, p, k — постоянные для данного образца, t — время охлаждения.

Данное уравнение получено математической обработкой кривых охлаждения образцов из сплавов.

Дифференцируя (2) по t, получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{dt} = -abe^{-bt} - pke^{-kt} \,. \tag{3}$$

Значения коэффициентов уравнения (3) для исследованных сплавов приведены в табл. 1. Кривые зависимостей скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием представлены на рис. 26. Рассчитанные зависимости скорости охлаждения образцов от времени для свинцово-сурьмянистого сплава ССу3, легированного барием, приведены в табл. 2.



**Рис. 2.** Графики зависимостей температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из эталона Cu марки M00 (I) и свинцово-сурьмянистого сплава CCy3 с барием: 2 – сплав CCy3, 3 – CCy3 + 0.01Ba, 4 – 0.05Ba, 5 – 0.1Ba, 6 – 0.5Ba.

**Таблица 1.** Значения коэффициентов *а*, *b*, *p*, *k* в уравнении (2) для свинцово-сурьмянистого сплава ССу3, легированного барием, и эталона (Си марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	a, K	$b \times 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \times 10^{-12}, c^{-1}$
0.0	418.32	3.75	272.61	7.17
0.01	439.60	3.68	269.07	8.32
0.05	424.77	3.71	271.67	7.37
0.1	429.82	3.83	271.45	7.00
0.5	426.06	3.78	270.85	7.32
Эталон	307.01	2.28	279.24	9.05

**Таблица 2.** Зависимость скорости охлаждения образцов из свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием и эталона (Си марки M00) от времени

Время, с Эталон	Содержание бария в сплаве ССу3, мас. %					
Время, с	Эталон	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
0	-0.575	-1.241	-1.133	-1.076	-1.012	-0.952
200	-0.521	-1.087	-1.031	-0.988	-0.951	-0.892
400	-0.465	-0.983	-0.945	-0.911	-0.892	-0.814
600	-0.371	-0.865	-0.779	-0.755	-0.748	-0.723
800	-0.133	-0.292	-0.287	-0.279	-0.279	-0.263
1000	-0.015	-0.032	-0.032	-0.031	-0.031	-0.029

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждений образцов из свинцовосурьмянистого сплава ССу3 с барием и теплоемкости эталона по уравнению (1) была вычислена удельная теплоемкость сплавов. В результате математической обработки кривых зависимостей удельной теплоемкости сплавов от температуры было получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием и эталона (Си марки М00):

$$C_{P_0}^0 = c + dT + fT^2 + gT^3. (4)$$

Значения коэффициентов в уравнении (4) представлены в табл. 3.

Результаты расчета удельной теплоемкости изучаемых сплавов по формулам (1), (4) с шагом 50 К представлены в табл. 4 и на рис. За. Сравнение полученной температурной зависимости теплоемкости для свинца с данными, представленными в справочнике [11], показывают хорошее согласие. Результаты расчета теплоемкости свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с 0.5 мас. % бария (при 300 К) по правилу Неймана—Коппа и их сравнение с экспериментальными данными показывают расхождение в 4%, что является вполне приемлемым.

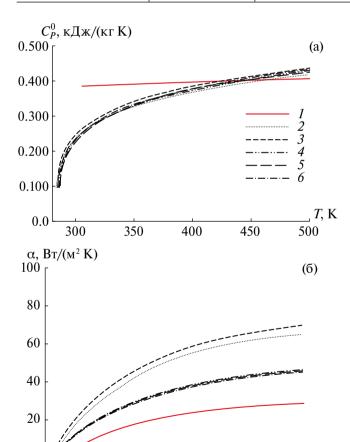
С использованием вычисленных данных по теплоемкости сплава ССу3 с барием и экспериментально полученных величин скоростей

**Таблица 3.** Значения коэффициентов c, d, f, g в уравнении (4) для свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием и эталона (Си марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	c, Дж/(кг K)	$d$ , Дж/(кг $K^2$ )	$f$ , Дж/(кг $K^3$ )	$g$ , Дж/(кг $K^4$ )	$R_{\scriptscriptstyle m K}$
0.0	-7520.93	56.51	-0.134	1.066	0.9832
0.01	-6848.75	51.33	-0.121	0.949	0.9813
0.05	-6890.82	51.55	-0.121	0.957	0.9832
0.1	-7228.23	54.04	-0.127	1.014	0.9825
0.5	-7211.91	54.15	-0.128	1.012	0.9821
Эталон	324.45	0.27	0.0002	0.0002	1.00

Содержание бария	T, K					
в сплаве, мас. %	300	350	400	450	500	
0.0	0.2043	0.3528	0.3911	0.3979	0.4539	
0.01	0.2240	0.3635	0.3979	0.3962	0.4318	
0.05	0.2078	0.3501	0.3853	0.3869	0.4266	
0.1	0.2013	0.3444	0.3742	0.3659	0.3937	
0.5	0.1198	0.2309	0.3720	0.3605	0.3896	
Эталон	0.3859	0.3917	0.3976	0.4031	0.4081	
Cu [11]	0.3839	0.3916	0.3976	0.4030	0.4079	
Pb [11]	0.1275	_	0.1328	_	0.1376	
Pb [17]	0.1191	0.1221	0.1284	0.1355	0.1408	
Свинец (Рb	0.1191	0.1221	0.1284	0.1355	0.1408	

**Таблица 4.** Температурная зависимость удельной теплоемкости (кДж/(кг K)) свинцово-сурьмянистого сплава CCv3 с барием и эталона (Cu марки M00)



марки С2) [18]

300

350

**Рис. 3.** Температурные зависимости удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) эталона (I) и свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием: 2- сплав ССу3, 3- ССу3 + 0.01Ba, 4- 0.05Ba, 5- 0.1Ba, 6- 0.5Ba.

400

охлаждения образцов рассчитан коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  (Bt/(м<sup>2</sup> K)) для сплава ССу3 с барием по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0)S}.$$

Для сплава ССу3 с барием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рис. 3б. С увеличением содержания бария коэффициент теплоотдачи уменьшается, а с ростом температуры увеличивается.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовались интегралы от удельной теплоемкости (4):

$$H^{0}(T) - H^{0}(T_{0}) = a(T - T_{0}) + \frac{\beta}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{\gamma}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}) + \frac{\delta}{4}(T^{4} - T_{0}^{4}),$$

$$S^{0}(T) - S^{0}(T_{0}) = a \ln \frac{T}{T_{0}} + \beta(T - T_{0}) + \frac{\gamma}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{\delta}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}),$$

$$G^{0}(T) - G^{0}(T_{0}) = \frac{1}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{\delta}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}),$$

$$G^{0}(T) - G^{0}(T_{0}) = \frac{1}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{\delta}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}),$$

где  $T_0 = 298.15 \text{ K}.$ 

*T*, K

500

Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава ССу3 с барием с шагом 50 К представлены в табл. 5.

450

**Таблица 5.** Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцово-сурьмянистого сплава CCv3 с барием и эталона (Cu марки M00)

	$H^0(T)-H^0(T_0)$ , кДж/кг					
Содержание бария в сплаве, мас. %	T, K					
D GIMMDG, IMMGT 70	300	350	400	450	500	
0.0	0.3695	14.9318	33.8348	53.5222	74.4501	
0.01	0.3656	14.6836	33.0293	52.9833	74.2450	
0.05	0.3764	14.8956	33.5593	52.8580	72.8711	
0.1	0.3651	14.6407	32.9188	51.4244	70.1324	
0.5	0.3811	14.9392	33.2317	51.5399	69.9324	
Эталон	0.7119	20.1315	39.8675	59.8880	80.1667	
	$S^0(T) - S^0(T_0)$ , кДж/(кг K)					
0.0	0.0012	0.0458	0.0962	0.1426	0.1866	
0.01	0.0012	0.0456	0.0957	0.1405	0.1854	
0.05	0.0012	0.0457	0.0955	0.1409	0.1831	
0.1	0.0012	0.0449	0.0937	0.1373	0.1767	
0.5	0.0012	0.0458	0.0947	0.1378	0.1765	
Эталон	-0.0103	0.0495	0.1022	0.1493	0.1921	
	$G^0(T)-G^0(T_0)$ , к $Д$ ж/к $\Gamma$					
0.0	-0.0011	-1.1112	-4.6713	-10.6639	-18.8924	
0.01	-0.0011	-1.1111	-4.6695	-10.4731	-18.7780	
0.05	-0.0011	-1.1139	-4.6540	-10.5894	-18.6945	
0.1	-0.0011	-1.0921	-4.6000	-10.3722	-18.2288	
0.5	-0.0011	-1.1212	-4.6497	-10.4913	-18.3571	
Эталон	3.8118	2.7978	-1.0217	-7.3323	-15.8860	

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в режиме охлаждения по известной теплоемкости эталонного образца из мели установлена теплоемкость свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с барием. В результате математической обработки получены полиномы, описывающиетемпературные зависимоститеплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов в интервале температур 300-500 К. С помощью полученных полиномов показано, что с увеличением содержания бария энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются и значение энергии Гиббса увеличивается. С ростом температуры наблюдается обратная зависимость. Изменение теплоемкости свинцово-сурьмянистого сплава ССу3 с увеличением содержания бария объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их модифицировании барием. Рост изменений термодинамических функций сплавов с повышением температуры связан с увеличением энергии колебаний кристаллической решетки сплава ССу3 с барием.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Смирнов М.П.* Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. 280 с.
- https://www.mpstar.ru/info/spravochnik/klassifikaciyasvincovyh-splavov
- 3. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: Наука, 1978. 316 с.
- 4. *Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А.* Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами. Германия: LAP Lambert Acad. Publ., 2013. 152 c.
- 5. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Эшов Б.Б. Температурная зависимость теплоем-кости и изменений термодинамических функций свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием // Металлург. 2023. № 2. С. 100.
- 6. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Эшов Б.Б. Теплоемкость и термодинамические функции свинцового баббита БНа (PbSb15Sn-10Na), легированного натрием // ЖФХ. 2023. Т. 97. № 4. С. 469.

- 7. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов 3., Обидов Ф.У., Ибрагимов Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb—Ca // ТВТ. 2014. № 1. С. 147.
- Тарсин А.В., Костерин К.С. Определение теплоемкости металлов методом охлаждения: лабораторные занятия. Ухта: Ухтинск. ГТУ, 2014.
- 9. Ганиев И.Н., Зокиров Ф.Ш., Сангов М.М., Иброхимов Н.Ф. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК12М2 // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 891.
- 10. Теплопроводность твердых тел. Спр. / Под ред. Охотина А.С. М.: Энергоатомиздат, 1984. 321 с.
- 11. Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. Учеб. пособ. М.: ООП Физ. ф-та МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 28 с
- 12. Багницкий В.Е. Обратные связи в физических явлениях. (Продолжение книги "Новая физика электронных приборов"). Германия: LAP Lambert Acad. Publ., 2014. 196 с.

- 13. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Спр. изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- 14. Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1, легированного стронцием // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 26.
- 15. Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Якубов У.Ш., Сафаров А.Г., Курбонова М.З. Влияние лития на удельную теплоемкость и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 55.
- 16. *Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Эшов Б.Б., Якубов У.Ш.* Влияние меди на теплоемкость и изменения термодинамических функций свинца // ТВТ. 2021. № 1. С. 50.
- 17. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. М.: ТИД "АРИС", 2010. 240 с.
- 18. Умаров М.А., Ганиев И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2018. Т. 20. № 1. С. 23.

УЛК 536.21

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГРАНИТОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2024 г. А. А. Аливердиев<sup>1, 2, \*</sup>, Р. М. Алиев<sup>1, 3</sup>, А. А. Амирова<sup>2</sup>, В. Д. Бейбалаев<sup>1, 4</sup>, Б. А. Григорьев<sup>5</sup>, Ю. П. Заричняк<sup>6</sup>, М. Р. Эфендиева<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия 
<sup>2</sup>Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия 
<sup>3</sup>Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия 
<sup>4</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия 
<sup>5</sup>ООО "Газпром ВНИИ ГАЗ", Развилка, Московская обл., Россия 
<sup>6</sup>Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия 
\*E-mail: aliverdi@mail.ru
Поступила в редакцию 14.12.2023 г.
После доработки 14.01.2024 г.
Принята к публикации 14.02.2024 г.

На основании серии экспериментальных данных предлагается однопараметрическое описание температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности гранитов в зависимости от ее значения при одной фиксированной температуре и атмосферном давлении. Предложенное описание довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными в достаточно широком температурно-барическом диапазоне при отсутствии необратимых изменений в образцах в резуль-

**DOI:** 10.31857/S0040364424020051

тате термобарического воздействия.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Наиболее распространенные в континентальной земной коре кислые полнокристаллические магматические горные породы — граниты — представляют собой природные композитные материалы с достаточно сложной структурой, в состав которой входят кварц, калиевый полевой шпат, кислый плагиоклаз, слюда и другие незначительные включения. Исследование их теплофизических свойств в условиях естественного залегания является актуальной задачей для оценок и количественного моделирования температурных полей как призабойных зон [1-3] и геоинженерных проектов (включая проектирование и строительство всевозможных хранилищ, подземных туннелей для железных дорог и гидроэлектростанций и т.д.), так и естественных геодинамических процессов, включая магматизм, метаморфизм и землетрясения, происходящие в земной коре, вулканологию, геодинамическую эволюцию и т.д. [4-9].

За последние несколько десятилетий были разработаны различные экспериментальные методы измерения термических свойств горных пород при высоких температурах и высоких давлениях.

Тем не менее на сегодняшний день исследования совместного действия высокой температуры и давления на теплофизические свойства гранитов остаются немногочисленными во всем диапазоне, характерном для земной коры и верхней границы мантии. Построению математической модели теплопроводности гранитов в условиях естественного залегания и посвящена настоящая работа.

## ТЕМПЕРАТУРНО-БАРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Анализ результатов экспериментальных исследований температурного поведения эффективной теплопроводности композиционных материалов  $\lambda$  показал, что, как правило, эта зависимость может быть аппроксимирована степенной функцией [10, 11]

$$\lambda(T) = CT^n,\tag{1}$$

где T — температура; C, n — константы, фиксированные для заданного материала при заданном давлении P.

Применяя (1) к двум температурам — переменной T и фиксированной  $T_0$ , переходим к безразмерным величинам

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, P) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n(P)},$$

или

$$\lambda(T,P) = \lambda(T_0,0) f_{T_0}(P) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n(P)},$$
 (2)

где n(P) — барическая зависимость показателя степени,  $\lambda(T_0,P)$  — барическая зависимость эффективной теплопроводности при температуре  $T_0, \, f_{T_0}(P) = \lambda(T_0,P)/\lambda(T_0,0)$ . Атмосферным давлением при рассмотрении диапазона в десятки и сотни МПа можно пренебречь.

Если входящие в уравнение (2) барические функции представить как

$$f_{T_0}(P) = 1 + \delta_{T_0}(P), \ n(P) = n_0(1 - v(P)),$$

имеем

$$\lambda(T,R) = \lambda(T_0,0) \left(1 + \delta_{T_0}(P)\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_0(1-\nu(P))}, \quad (3)$$

где 
$$\delta_{T_0}(P) = \frac{\lambda(T,P)}{\lambda(T_0,P)} - 1$$
,  $\nu(P) = \frac{n(P)}{n_0} - 1$ .

Как отмечалось в [12], выражение (3) более удобно для сравнения данных по различным материалам, абсолютные значения теплопроводности которых могут сильно варьироваться. Данное представление дает возможность выделения всего двух опорных величин —  $n_0$ =n(0) и  $\lambda(T_0,0)$ , и двух безразмерных барических функций:  $\nu(P)$  и  $\delta_{T_0}(P)$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Для подробного анализа выбраны опубликованные экспериментальные результаты температурных и барических зависимостей эффективной теплопроводности ряда гранитов.

Данные по образцам 1 (Дагестан, глубина залегания — 3020—3090 м) и 2 (Кольские приповерхностные отложения) взяты из [12]. Измерения при давлениях 0.1—400 МПа проводились методом стационарного теплового потока на установке, описанной в [11]. В качестве среды, передающей давление, использовался газ аргон.

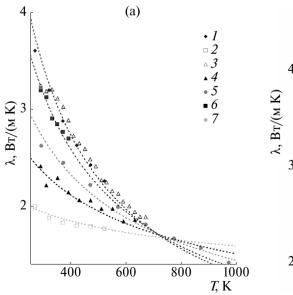
Данные по образцу 3 (Швейцария) взяты из [13]. Тепловые свойства измерялись методом лазерной вспышки. Измерения проводились при нагреве до 500°С и далее при охлаждении до комнатной температуры.

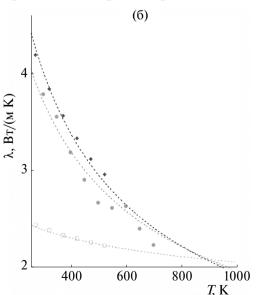
Данные по образцу 4 (США, штат Род-Айленд) взяты из [14]. Измерение теплопроводности проводилось стационарным методом при давлениях от атмосферного до 1000 МПа. Высокое давление достигалось посредством кубической наковальни клинового типа.

Данные по образцам 5 (Хэбэй, Китай) и 6 (Португалия) взяты из [15, 16] соответственно, где измерения проводились при атмосферном давлении методом лазерной вспышки.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для анализа температурных зависимостей эффективной теплопроводности обратимся к рис. 1, на котором представлены экспериментальные температурные зависимости эффективной теплопроводности образцов гранитов 1, 2, 3, 5 и 6 при





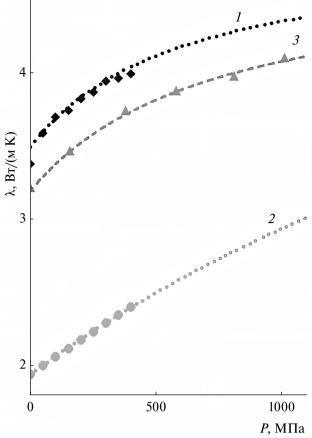
**Рис. 1.** Зависимости эффективной теплопроводности от температуры: на изобарах (а)  $0.1~\mathrm{M}$  Па: 1- образец 1, 2-2, 3-3 (нагрев), 4-3 (охлаждение), 5-5, 6-6; (б)  $400~\mathrm{M}$  Па: 7- образец 4; маркеры - экспериментальные данные для образцов 1-6 [12-16], кривые - аппроксимации по выражению (6).

атмосферном давлении и образцов 1, 2 и 4 при давлении 400 МПа. Ввиду близости зависимостей для образцов 1 и 3 при нагреве для наглядности приводится аппроксимация только для образца 1. В свою очередь рис. 2 демонстрирует барические зависимости эффективной теплопроводности при температуре 300 К.

Экспериментальная температурная зависимость эффективной теплопроводности, полученная для образца 3 при нагревании, почти совпала с температурной зависимостью эффективной теплопроводности первого образца. Однако для образца 3 авторы [13] обнаружили эффект термической модификации образца при достижении температуры порядка 700 К. Обратный ход зависимости эффективной теплопроводности, снятый при охлаждении, также хорошо описывается степенной зависимостью (3), но имеет другой степенной коэффициент, что говорит о существенной модификации образца. Данный эффект может быть объяснен образованием трещин из-за высокой термической нагрузки, что подтверждается результатами, представленными в [17, 18].

С другой стороны, при контрольном измерении образца 1 вплоть до 700 К методом лазерной вспышки практически какого-либо необратимого изменения теплофизических характеристик не обнаружилось [12]. Не обнаружилось оно и в [15] (образец 5). В целом описание (4) может быть использовано (и с осторожностью экстраполировано при наличии неполных данных) до окрестностей первого ожидаемого фазового перехода —  $\alpha$ —β-перехода кварца, где его обычная форма с тригональной симметрией обратимо переходит в форму с гексагональной симметрией. Температура такого перехода составляет 845 К при атмосферном давлении и возрастает до 945 К при 375 МПа [19].

Сводные данные по эффективной теплопроводности при  $300~{\rm K}$  и коэффициенту n, вычисленные методом наименьших квадратов непо-



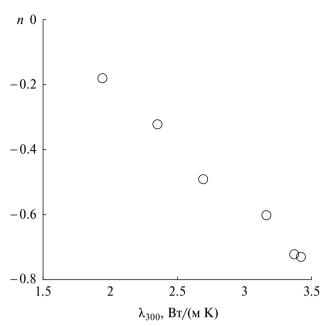
**Рис. 2.** Зависимости эффективной теплопроводности при T = 300 K от давления для нескольких образцов: I - 1, 2 - 2, 3 - 4; символы — экспериментальные значения [12, 14], кривые — аппроксимации (6).

средственно из экспериментальных изобар, при атмосферном давлении и при давлении 400 МПа, представлены в таблице. Рис. 3 демонстрирует практически линейную зависимость показателя *п* от абсолютного значения эффективной теплопроводности при температуре 300 К и атмосферном давлении.

Сводные данные по эффективной теплопроводности и коэффициенту n

No		0.1 МПа		400 ]	МПа		
образца	λ(455 K), Bτ/(м K)	n	λ(300 K), Bτ/(м K)	n	λ(300 K), Βτ/(м K)	Источник	
1	2.47	-0.72	3.37	-0.53	4.00	[12]	
2	1.81	-0.18	1.94	-0.13	2.40	[12]	
3	2.52	-0.73	3.42	_	_	[13] (нагрев)	
3	2.02	-0.32	2.35	_	_	[13] (охлаждение)	
4	2.37	_	3.21	-0.58	3.75	[14]	
5	2.18	-0.49	2.69	_	_	[15]	
6	2.37	-0.60	3.16	_	_	[16]	

Примечание. Параметр λ(455 K) при атмосферном давлении вычислен по совокупности экспериментальных данных для каждого образца с помощью предложенной модели.



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость коэффициента n при атмосферном давлении от эффективной теплопроводности при 300 К для образцов из таблицы.

При обработке барических зависимостей эффективной теплопроводности (взяты из [12, 14]) для аппроксимации  $\delta_{T_0}(P)$  использовалось следующее представление:

$$\delta_{T_0}(P) = rac{etaig(P/P_0^*ig)}{1+ig(P/P_0^*ig)},$$

где величина  $\beta$  имеет физический смысл отношения предельной теплопроводности к теплопроводности при нулевом давлении;  $P_0^*$  — константа, определяющая крутизну наклона и имеющая размерность давления.

Для наглядности выразим функцию  $\delta_{T_0}(P)$  для одного давления через ее значение для другого фиксированного давления  $P_0$ . Получим

$$\delta_{T_0}(P) = \delta_{T_0}(P_0) \frac{1 + \frac{P_0^*}{P_0}}{1 + \frac{P_0^*}{P_0}}, \tag{4}$$

или

$$\delta_{T_0}(P) = A \frac{P}{P_0} \frac{P_0(1+B)}{P_0 + BP},\tag{5}$$

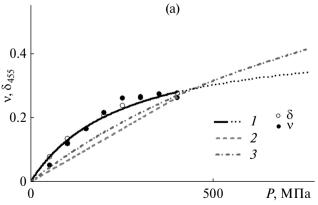
где 
$$A = \delta_{T_0}(P_0), B = P_0/P_0^*$$

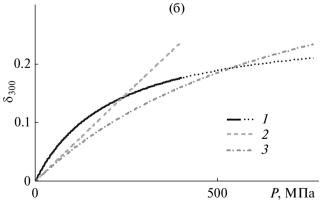
Выражение (5), тождественное выражению (4), также является двухпараметрическим (входящий в него третий параметр  $P_0$ , подобно примененному ранее параметру  $T_0$ , является произвольным). Преимущество представления (5) состоит в том, что оба входящих в него независимых параметра безразмерны, один из них представляет собой значение функции  $\delta_{T_0}(P)$  при фиксированном давлении  $P_0$ , а второй, B, определяет нелинейность. Значение B=0 соответствует линейной зависимости (в данном случае к ней близки данные образца 2). Заметим, что для  $\delta_{T_0}(P)$ , определяемого (5), имеет место

$$\lim_{P\to\infty} \left(\delta_{T_0}(P)\right) = A\frac{1+B}{B}.$$

Рис. 4а демонстрирует зависимости v(P) и  $\delta_{455}(P)$ , вычисленные по экспериментальным данным с оптимальной аппроксимацией согласно (5) (для образца 4, как для образцов 1 и 2, в предположении тождества v(P) и  $\delta_{455}(P)$ ). Для образца 1 также приведены точки v(P) и  $\delta_{455}(P)$ , полученные методом наименьших квадратов из экспериментальных температурных зависимостей.

На рис. 4 для образца 1 непрерывная линия соответствует интерполяции экспериментальных данных, а пунктирная — экстраполяции для более высоких давлений. Для образца 4 весь





**Рис. 4.** Зависимости  $\delta_{T_0}(P)$  (светлые кружки) и  $\nu(P)$  (закрашенные кружки) для образцов 1 (*I*), 2 (*2*) и 4 (*3*) при температурах: (a)  $-T_0 = 455$  K ( $\nu(P) \cong \delta_{455}(P)$ ), (б) -300.

графический диапазон представляет интерполяцию. Так как зависимость  $\delta_{T_0}(P)$  для второго образца близка к линейной и экстраполяция может, с одной стороны, дать существенную ошибку, а с другой — не влияет на основной вывод о точке пересечения зависимостей на рис. 4а, данные ограничены интерполяцией.

Интересным представляется факт, что для всех образцов значения функции  $\delta_{455}(P)$  пересекаются в одной точке, чего не наблюдается при выборе других  $T_0$  (зависимости  $\delta_{300}(P)$  представлены на рис. 46). Таким образом, выбор фиксированной температуры  $T_0 \cong 455$  К позволяет использовать в качестве v(P) функцию  $\delta_{455}(P)$  в формуле (3), а полученное в точке пересечения зависимостей  $\delta_{455}(P)$  для разных гранитов давление естественно использовать в качестве нормировочного фиксированного давления  $P_0$  в формуле (5). Предположив также линейность зависимостей n (см. рис. 3) и n0 от n0:

$$n = -N \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_0^*} - 1 \right),$$
  $B = D \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_0^*} - 1 \right),$ 

получаем

$$\lambda(T, P) = \lambda_0 \left( 1 + \delta(P) \right) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-N\chi(1 - \delta(P))},$$

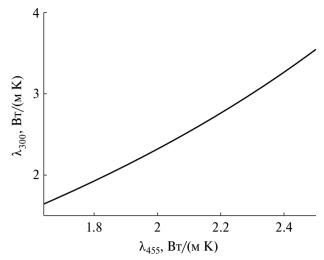
$$\delta(P) = AP \frac{1 + D\chi}{P_0 + DP\chi},$$

$$\chi = \frac{\lambda_0}{\lambda_0^*} - 1.$$
(6)

Для всех описанных образцов гранитов имеющиеся экспериментальные данные с отклонениями, не превышающими погрешность эксперимента, описываются (6) с использованием одних и тех же эмпирических параметров  $P_0 = 445 \text{ МПа}$ ,  $\lambda_0^* = 1.64 \text{ BT/(M K)}$ , A = 0.29, N = 1.6, D = 1. Тем самым температурно-барическая зависимость становится функцией одного аргумента — значения эффективной теплопроводности при  $T_0 = 455 \text{ K}$  и околонулевом (атмосферном) давлении. При отсутствии дополнительного давления имеем

$$\lambda(T) = \lambda_{455} \left( \frac{T}{455} \right)^{1.6 \left( 1 - \frac{\lambda_{455}}{1.64} \right)}.$$
 (7)

В свою очередь связь между значениями эффективной теплопроводности при  $T_0 = 455~\mathrm{K}$ 



**Рис. 5.** Зависимость теплопроводности при 300 K от теплопроводности при 455 K и околонулевом давлении, рассчитанная согласно (6).

и околонулевом давлении  $\lambda_0$  и при температурах 300 K, 20°C или любой другой и любом давлении табулируется посредством тех же уравнений (6). Зависимость теплопроводности при 300 K от теплопроводности при 455 K ( $\lambda_{300}$  и  $\lambda_{455}$  соответственно) при околонулевом давлении, вычисленная согласно (6), представлена на рис. 5.

Таким образом, знание эффективной теплопроводности гранита при атмосферном давлении и комнатной температуре дает возможность прогнозировать ее температурно-барическую зависимость в достаточно широком диапазоне температур и давлений.

Вместе с экспериментальными данными на рис. 1, 2 представлены линии, полученные согласно (6) с использованием параметра  $\lambda_{455}$ , приведенного в таблице. Как видно из рисунков, экспериментальные данные могут быть описаны в рамках предложенного подхода в пределах экспериментальной погрешности (3—4%), что делает такой подход обоснованным и позволяет надеяться на хорошие экстраполяционные возможности полученных выражений.

Следует отметить, что однопараметрические уравнения для расчета эффективной теплопроводности гранитов, исходя из ее значения при фиксированной температуре (~300 K), предлагались и ранее [1, 16]:

$$\lambda(T) = \left(\lambda_{20}^{-1} + 3.14 \times 10^{-4} T\right)^{-1},$$

$$\lambda(T) = \lambda_{20} \left(1 + 1.5 \times 10^{-4} (T - 20)\right)^{-1},$$

$$\lambda(T) = \lambda_{20} \left(0.9779 + \left(9.6 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-2} \lambda_{20}^{-1} T\right)\right)^{-1},$$

где T в °C, T < 120°C. Подход настоящей работы позволил не только дать надежное представление

в более широком диапазоне температур (7), но и обобщить его на барическую зависимость (6).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, на основании серии экспериментальных данных предлагается описание температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности гранитов в зависимости от ее значения при одной фиксированной температуре и атмосферном давлении. Предложенное описание достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными в температурном и барическом диапазонах ~300–600 К и 0.1–400 МПа соответственно (с возможностью экстраполяции в прилегающие диапазоны) при отсутствии необратимых изменений в образцах в результате термобарического воздействия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Norden B., Förster A., Förster H.-J., Fuchs S. Temperature and Pressure Corrections Applied to Rock Thermal Conductivity: Impact on Subsurface Temperature Prognosis and Heat-flow Determination in Geothermal Exploration // Geothermal Energy. 2020, V. 8, P. 1.
- Miranda M.M., Márquez M.I.V., Raymond J., Dezayes C. A Numerical Approach to Infer Terrestrial Heat Flux from Shallow Temperature Profiles in Remote Northern Regions // Geothermics. 2021. V. 93. P. 102064.
- 3. *Алишаев М.Г., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д.* Проблема доставки скрытой теплоты фазового перехода пара в пласт // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 915.
- 4. *Furlong K.P., Chapman D.S.* Heat Flow, Heat Generation, and the Thermal State of the Lithosphere // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2013. V. 41. P. 385.
- Annen C., Blundy J.D., Sparks R.S.J. The Genesis of Intermediate and Silicic Magmas in Deep Crustal Hot Zones // J. Petrol. 2005. V. 47. P. 505.
- 6. Nabelek P.I., Whittington A.G., Hofmeister A.M. Strain Heating as a Mechanism for Partial Melting and Ultrahigh Temperature Metamorphism in Convergent Orogens: Implications of Temperature Dependent Thermal Diffusivity and Rheology // J. Geophys. Res.: Solid Earth. 2010. V. 115. № B12. P. B12417.
- 7. Whittington A.G., Hofmeister A.M., Nabelek P.I. Temperature-dependent Thermal Diffusivity of the Earth's

- Crust and Implications for Magmatism // Nature. 2009. V. 458. P. 319.
- 8. Fu H., Zhang B., Ge J., Xiong Z., Zhai Sh., Shan Sh., Li H. Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Granitoids at 283–988 K and 0.3–1.5 GPa // Am. Mineral. 2019. V. 104. № 11. P. 1533.
- Chopraa N., Raya L., Deyb S., Mitrac A. Thermal Conductivity, Density, Petrological, and Geochemical Characteristics of Granitoids from Singhbhum Craton, Eastern India // Geothermics. 2020. V. 87. P. 101855.
- 10. Эмиров С.Н., Рамазанова Э.Н. Теплопроводность песчаников в условиях высоких давлений и температур // ТВТ. 2007. Т. 45. № 3. С. 359.
- 11. *Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Y.P., Emirov R.M.* Studies of the Effective Thermal Conductivity of Sandstone under High Pressure and Temperature // Rock Mech. Rock Eng. 2021. V. 54. P. 3165.
- 12. *Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Beybalaev V.D., Amirova A.A.* On the Temperature and Pressure Dependences of the Effective Thermal Conductivity of Granites // Thermal Sci. 2021. V. 25. № 4A. P. 2493.
- 13. Kant M.A., Ammann J., Rossi E., Madonna C., Höser D., von Rohr Ph.R. Thermal Properties of Central Aare Granite for Temperatures up to 500°C: Irreversible Changes due to Thermal Crack Formation // Geophys. Res. Lett. 2017. V. 44. № 2. P. 771.
- 14. *Horai K., Susaki J.* The Effect of Pressure on Thermal Conductivity of Silicate Rocks up 12 kbar // Phys. Earth Planet. Inter. 1989. V. 55. № 3–4. P. 292.
- 15. *Miao S.Q.*, *Li H.P.*, *Chen G*. Temperature Dependence of Thermal Diffusivity, Specific Heat Capacity, and Thermal Conductivity for Several Types of Rocks // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. № 2. P. 1057.
- 16. *Miranda M.M.*, *Matos C.R.*, *Rodrigues N.V.*, *Pereira A.J.S.C.*, *Costa J.J.* Effect of Temperature on the Thermal Conductivity of a Granite with High Heat Production from Central Portugal // J. Iberian Geology. 2019. V. 45. № 1. P. 147.
- 17. Sun Q., Zhang W., Zhu Y., Huang Z. Effect of High Temperatures on the Thermal Properties of Granite // Rock Mech. Rock Eng. 2019. V. 52. № 8. P. 2691.
- 18. Zhao X.G., Zhao Z., Guo Z., Cai M., Li X., Li P.F., Chen L., Wang J. Influence of Thermal Treatment on the Thermal Conductivity of Beishan Granite // Rock Mech. Rock Eng. 2018. V. 51. № 7. P. 2055.
- 19. *Shen A.H., Bassett W.A., Chou I.-M.* The α-β Quartz Transition at High Temperatures and Pressures in a Diamond–Anvil Cell by Laser Interferometry // Am. Mineral. 1993. V. 78. № 7–8. P. 694.

УЛК 539.21

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МГНОВЕННО-НОРМАЛЬНЫХ МОДАХ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. Э. В. Усов

 $\Phi$ ГБУН Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Новосибирск, Россия E-mail: usovev@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2023 г. После доработки 15.01.2024 г. Принята к публикации 14.02.2024 г.

В работе на основе представления о мгновенно-нормальных колебательных модах предложена простая полуэмпирическая формула для расчета теплоемкости жидкостей. Проведено сравнение результатов расчета и экспериментальных данных по теплоемкости натрия, свинца и висмута. Показано, что формулы позволяют проводить оценку свойств в области высоких температур с удовлетворительной точностью.

#### **DOI:** 10.31857/S0040364424020061

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Основным направлением развития ядерной энергетики является строительство реакторов на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями (ЖМТ) – натрием и свинцом. Для проведения расчетных исследований особенностей протекания тяжелых аварий в реакторных установках с ЖМТ требуется знание свойств теплоносителей в области высоких температур (~2000—3000 К), характерных для аварий с разрушением активной зоны. Зачастую измерение свойств при высоких температурах сопряжено с большими трудностями из-за отсутствия надежных методик и материалов, способных выдерживать высокие нагревы. По этой причине требуется развитие полутеоретических подходов, которые позволили бы предсказывать свойства ЖМТ в области высоких температур.

Определение теплоемкости для жидкости является сложной задачей по сравнению с газами и твердыми кристаллическими веществами, так как для газов и кристаллов можно в качестве нулевого приближения использовать либо модель невзаимодействующих атомов (идеальный газ), либо модель идеального кристалла вместе с предположением о малости смещения атомов относительно положения равновесия и осцилляционном характере их движения. Дальнейший анализ теплофизических свойств сводится к определению поправок к нулевому приближению. Для жидкости же нельзя пренебречь взаимодействи-

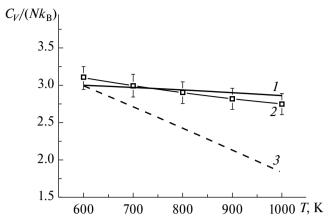
ем атомов между собой, как в газе, а ее структура и движение атомов не обладают регулярностью, как у кристалла. Поэтому для жидкости требуется развитие иных, более сложных подходов.

Как было указано в [1], в жидкостях движение атомов имеет "кочующий" характер. Предложенный способ микроскопического рассмотрения жидкостей был назван дырочной теорией из-за того, что при микроскопическом рассмотрении подобный характер движения молекул выглядит как перемещение дырок — областей, не занятых молекулами. Время оседлой жизни молекул в этой теории носит название времени релаксации. Молекулы в течение конечного времени совершают колебания относительно положения равновесия, как в кристалле, после чего перепрыгивают в новое положение равновесия. На основе подобных представлений в [1] был предложен способ расчета теплоемкости  $C_p$ :

$$C_p \sim (U/T)^2 e^{-U/T}$$
. (1)

Здесь U — высота потенциального барьера (энергия активации), T — абсолютная температура.

Применение данной формулы не позволяет удовлетворительно описать зависимость теплоемкости от температуры, так как в соответствии с (1) теплоемкость падает существенно быстрее, чем наблюдается в эксперименте. Для примера на рис. 1 приведен график сравнения экспериментальных данных для свинца и результатов расчетов по дырочной теории Я.И. Френкеля.



**Рис. 1.** Сравнение экспериментальных данных по теплоемкости свинца с результатами, полученными по предложенной формуле: I — расчет, 2 — эксперимент [14, 16], 3 — результаты расчета с использованием дырочной теории Френкеля [1].

В работах [2—4] представлен подход для расчета теплоемкости жидкостей на основе модели Дебая с учетом того, что жидкость ведет себя подобно кристаллу на малых временных интервалах. Используя эту гипотезу, авторы [2—4] представили способ расчета теплоемкости жидкости, отличающийся от модели Дебая [5] гипотезой о том, что в жидкости существуют только такие продольные звуковые волны, в которых период колебаний меньше времени релаксации  $\tau_f$ , т.е. волны, частота которых  $\omega$  меньше частоты Френкеля  $\omega_f$ :

$$\omega > \omega_f = \frac{2\pi}{\tau_f}.$$

В этом предположении была получена следующая формула для внутренней энергии [2]:

$$\bar{E}_V = k_{\rm B} T N \left( 1 + \frac{\alpha_T T}{2} \right) \left( 3 D \left( \frac{\hbar \omega_{\rm D}}{k_{\rm B} T} \right) - \left( \frac{\omega_f}{\omega_{\rm D}} \right)^3 D \left( \frac{\omega_f}{\omega_{\rm D}} \right) \right)$$

где  $\alpha_T$  — коэффициент, по порядку равный коэффициенту объемного термического расширения;  $\omega_D$  — частота Дебая;  $k_B$  — постоянная Больцмана; D(x) — функция Дебая; N — число атомов. Время релаксации может быть оценено по соотношению Максвелла [1]

$$\tau_f = \mu/G_{\infty},$$

где  $\mu$  — динамическая вязкость жидкости;  $G_{\infty}$  — модуль сдвига для волн с частотой, стремящейся к бесконечности.

Недостатком предложенного подхода является наличие параметров  $\omega_f$ ,  $\omega_D$ , которые должны подбираться, исходя из условий наилучшего совпадения расчетной формулы и результатов экс-

перимента. Кроме того, модифицированная теория Дебая [2-4] требует не только энергии активации U, но и динамической вязкости во всем требуемом диапазоне температур. Развитые в рамках настоящей работе подходы свободны от данного недостатка.

Многообещающими выглядят подходы на основе сочетания методов молекулярной динамики и нейросетевых методов. Так, в работе [6] сочетание двух этих подходов позволило рассчитать вязкость жидкого галлия с точностью в несколько процентов. Применение нейросетевого программирования к предсказанию тепловых свойств жидких металлов по всей видимости находится в процессе развития.

В [7, 8] на основе представлений о мгновеннонормальных модах, развитых в работах [9—13], предложено соотношение для расчета теплоемкости жидкости на основе выведенного соотношения для нормированной плотности мгновенно-нормальных мод  $g_{INM}(\omega)$ :

$$C_V = k_{\rm B} \int_0^\infty \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T}\right)^2}{sh^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T}\right)} g_{INM}(\omega) d\omega, \qquad (2)$$

$$\int_{0}^{\infty} g_{INM}(\omega) d\omega = 3N.$$
 (3)

Недостатком предложенных соотношений является то, что (2), (3) при высоких температурах стремится к закону Дюлонга—Пти

$$C_V = 3Nk_{\rm B}$$

чего не наблюдается для жидких металлов [14—20], представляющих большой практический интерес из-за широкого применения в перспективных реакторных установках.

Основной целью настоящей работы является получение на основе представления о мгновенно-нормальных модах простой экстраполяционной формулы для расчета теплоемкости жидких металлов при высоких температурах.

#### ПОНЯТИЕ О МГНОВЕННО-НОРМАЛЬНЫХ МОДАХ И ИХ ВКЛАДЕ ВО ВНУТРЕННЮЮ ЭНЕРГИЮ

Используя представления о мгновенно-нормальных модах, модифицируем формулу для расчета теплоемкости при постоянном объеме, которая обладала бы корректным поведением при высоких температурах, а именно, монотонным уменьшением с ростом температуры.

Для этого рассмотрим потенциальную энергию системы U:

$$U = \sum_{i} U(R_{i0}) + \frac{\partial U}{\partial R_{i}} (R_{i} - R_{i0}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} U}{\partial R_{i} \partial R_{i}} (R_{i} - R_{i0}) (R_{j} - R_{j0}).$$

Здесь  $R_i$  — координаты частиц системы,  $R_{i0}$  — координаты частиц в положении равновесия. Введем обозначения  $\frac{\partial^2 U}{\partial R_i \partial R_j} = D_{ij}, \; \sum_i U\Big(R_{i\,0}\Big) = U_0$  и учтем, что  $\frac{\partial U}{\partial R_i} = 0$ , тогда

$$E = U_0 + \sum_{i} \frac{m\dot{R}_i^2}{2} + \sum_{i,j} \frac{1}{2} D_{ij} (R_i - R_{i0}) (R_j - R_{j0}) =$$

$$= U_0 + \sum_{i} \frac{m\dot{r}_i^2}{2} + \sum_{i,j} \frac{1}{2} D_{ij} r_i r_j.$$
(4)

Здесь m — масса атома,  $r_i = R_i - R_{i0}$ .

Так как  $\mathbf{D}$  — симметричная матрица, существует такое ортогональное преобразование  $\mathbf{V}$ , которое приводит матрицу  $\mathbf{D}$  к диагональному виду с собственными числами  $\lambda$ :

$$\mathbf{V}^T \mathbf{D} \mathbf{V} = \Lambda.$$

Собственные векторы матрицы **D**:

$$\mathbf{V}^T \mathbf{r} = \boldsymbol{\alpha}$$
.

Тогда (4) можно привести к виду

$$E = \sum_{i} \frac{m\dot{\alpha}_{i}^{2}}{2} + \sum_{i} \frac{1}{2} \lambda_{i} \alpha_{i}^{2}.$$

В представленном выражении учтено, что внутренняя энергия определяется с точностью до константы, поэтому  $U_0$  опущено.

Положительные собственные числа матрицы  $\mathbf{D}$  ( $\lambda \geq 0$ ) обозначим  $m\omega_i^2$ . Отрицательные собственные числа матрицы  $\mathbf{D}$  ( $\lambda < 0$ ) представим как  $-m\Omega_i^2$ . Собственные векторы, отвечающие заданным собственным числам (моды), называются мгновенно-нормальными (далее просто "нормальные") модами. Моды с положительными собственными числами считаются стабильными, они соответствуют гармоническим колебаниям с частотами  $\omega_i^2$ . Моды с отрицательными собственными числами нестабильные, они соответствуют решениям с растущей по модулю амплитудой с характерным временем  $\Omega_i^{-1}$ . Полное число мод -3N.

Так, полная энергия системы:

$$\begin{split} E &= \sum_{i=1}^{k} \left\langle \frac{m \dot{\alpha}_i^2}{2} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 \alpha_i^2 \right\rangle + \\ &+ \sum_{i=k+1}^{3N} \left\langle \frac{m \dot{\alpha}_i^2}{2} - \frac{1}{2} m \Omega_i^2 \alpha_i^2 \right\rangle, \end{split}$$

скобки обозначают осреднение по всем возможным конфигурациям системы.

Рассмотрим вклад каждого типа моды. Запишем уравнения движения для каждой моды:

$$\begin{cases} m\frac{d^2\alpha_i}{dt^2} = -m\omega_i^2\alpha_i, \ i = 1...k; \\ m\frac{d^2\alpha_j}{dt^2} = m\Omega_j^2\alpha_j, \ j = k+1...3N. \end{cases}$$

Решение уравнений имеет вид

$$\begin{cases} \alpha_i = \alpha_{i1} \cos(\omega_i t + \varphi_i), i = 1...k, \\ \alpha_j = \alpha_{j1} \operatorname{ch}(\Omega_j t) + \alpha_{j2} \operatorname{sh}(\Omega_j t), j = k + 1...3 N. \end{cases}$$
 (5)

Отсюда после преобразований:

$$E = \sum_{i=1}^{k} \left\langle \frac{m\omega_i^2 \alpha_{i1}^2}{2} \right\rangle +$$

$$+ \sum_{i=k+1}^{3N} \left\langle \frac{m\Omega_i^2}{2} \left( -\alpha_{i1}^2 + \alpha_{i2}^2 \right) \right\rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{k} \frac{m\omega_i^2 \left\langle \alpha_{i1}^2 \right\rangle}{2} + \sum_{i=k+1}^{3N} \frac{m\Omega_i^2}{2} \left\langle \left( -\alpha_{i1}^2 + \alpha_{i2}^2 \right) \right\rangle.$$
(6)

Так как все  $\alpha_{i1}$ ,  $\alpha_{i2}$  равновероятны между собой  $\left<\alpha_{i1}^2\right> = \left<\alpha_{i2}^2\right>$ , каждое слагаемое в последнем члене в (6) равно нулю, т.е. энергия системы соответствует

$$E = \sum_{i=1}^{k} \frac{m\omega_i^2 \left\langle \alpha_{i1}^2 \right\rangle}{2}.$$

Таким образом, ненулевой вклад во внутреннюю энергию вносят только стабильные колебательные моды, вклады нестабильных мод для каждой частоты компенсируются. Поэтому для расчета термодинамических потенциалов могут быть использованы стандартные подходы, развитые для случая твердого тела. Суммирование при этом должно выполняться только для стабильных мод.

Представляя каждую колебательную моду в виде гармонического осциллятора с соответствующими частотой  $\omega_i$  и спектром, получаем

$$\begin{split} \varepsilon \left( \omega_{i} \right) &= \hbar \omega_{i} \Biggl( 0.5 \, + \Biggl[ \exp \Biggl( \frac{\hbar \omega_{i}}{k_{\mathrm{B}} T} \Biggr) - 1 \Biggr]^{-1} \Biggr) = \\ &= \Biggl( \frac{\hbar \omega_{i}}{2} \Biggr) \mathrm{cth} \Biggl( \frac{\hbar \omega_{i}}{2 \, k_{\mathrm{B}} T} \Biggr). \end{split}$$

Тогда полная энергия — сумма всех стабильных мод [5]

$$E = \int_{0}^{\infty} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right) g_{s}(\omega) d\omega. \tag{7}$$

В последнем выражении выполнен переход от суммирования к интегрированию по всем стабильным модам. Здесь  $g_s(\omega)$  — плотность стабильных нормальных мод. В случае, если рассматривается дискретный набор частот:

$$g_s(\omega) = \sum_{i=1}^k \delta(\omega - \omega_i),$$

где  $\delta(x)$  — дельта-функция Дирака.

По аналогии введем плотность нестабильных мол

$$g_u(\omega) = \sum_{i=k+1}^{3N} \delta(\omega + \Omega_i),$$

тогда полная плотность мгновенно-нормальных мод

$$g(\omega) = \sum_{i=1}^{k} \delta(\omega - \omega_i) + \sum_{i=k+1}^{3N} \delta(\omega + \Omega_i) =$$
$$= g_s(\omega) + g_u(\omega).$$

Плотность мод связана с плотностью собственных чисел (квадратов частот) симметричной матрицы  ${\bf D}$ 

$$G(\lambda = m\omega^2) = G(\omega^2) =$$

$$= \sum_{i=1}^k \delta(\omega^2 - \omega_i^2) + \sum_{i=k+1}^{3N} \delta(\omega^2 + \Omega_i^2)$$

следующим соотношением

$$g(\omega) = 2\omega G(\omega^2).$$

В общем случае число стабильных мод зависит от температуры, поэтому теплоемкость при постоянном объеме должна вычисляться следующим образом:

$$C_{V} = k_{\rm B} \int_{0}^{\infty} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T}\right)^{2}}{{\rm sh}^{2}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T}\right)} g_{s}(\omega)d\omega +$$

$$+ \int_{0}^{\infty} {\rm cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right) \frac{\partial g_{s}}{\partial T} d\omega.$$
(8)

Представленное соотношение отличается от стандартных наличием производных по температуре от плотности стабильных мод.

## РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПО ПЛОТНОСТИ СТАБИЛЬНЫХ МОД ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЕВ

Соотношения (8) имеют наиболее общий вид и подходят для расчета свойств как твердых тел, так и газов и жидкостей. Действительно, для случая твердого тела все частоты — стабильные, а плотность стабильных мод может быть рассчитана с помощью распределения Дебая

$$g_s(\omega, T) = g_s(\omega) = \begin{cases} 9N\frac{\omega^2}{\omega_D^3}, & \omega < \omega_D, \\ 0, & \omega \ge 0, \end{cases} g_u(\omega) = 0.$$

В этом случае формула для расчета теплоемкости преобразуется в известную формулу [5] (здесь D(x) — функция Дебая)

$$C_V = k_{\rm B} \int_0^\infty \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T}\right)^2}{{\rm sh}^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T}\right)} g_s(\omega) d\omega =$$

$$=3Nk_{\rm B}\left[D\left(\frac{T_{\rm D}}{T}\right)-\left(\frac{T_{\rm D}}{T}\right)D\left(\frac{T_{\rm D}}{T}\right)\right],$$

из которой при высоких температурах следует закон Дюлонга— $\Pi$ ти

$$C_V = 3Nk_{\rm R}$$
.

Для одноатомного идеального газа плотность квадратов нормальных мод представима в виде

$$G(\omega^2) = \delta(\omega^2),$$

поэтому

$$g(\omega) = 2\omega\delta(\omega^2).$$

Плотность стабильных мод отвечает положительным частотам, нестабильных — отрицательным, поэтому

$$g_s(\omega) = 2\omega H(\omega)\delta(\omega^2), g_u(\omega) = 2\omega H(-\omega)\delta(\omega^2),$$

где  $H(\omega)$  — функция Хевисайда.

После интегрирования получаем

$$C_V = \left(\frac{3}{2}\right) Nk_{\rm B}.$$

Для реального газа плотность мод имеет более сложный вид, но распределение собственных чисел матрицы  $\mathbf{D}$  в приближении среднего поля

в случае, если элементы матрицы **D** слабокоррелированы, как показано в [9], стремятся к полукруговому распределению Вигнера. Данный случай реализуется при высоких температурах. Симметричное относительно нуля распределение собственных чисел матрицы **D** приводит также к закону 3/2 для теплоемкости.

#### ОЦЕНКА ТЕПЛОЕМКОСТИ ПО ПЛОТНОСТИ СТАБИЛЬНЫХ МОД ДЛЯ ЖИДКОСТИ

Перейдем к оценке теплоемкости для жидких металлов при высоких температурах. У рассматриваемых жидкостей (свинец, натрий, висмут) температура плавления существенно выше температуры Дебая [10], и поэтому (7) при высоких температурах переходит в выражение

$$E = k_{\rm B} T \int_{0}^{\infty} g_{s}(\omega) d\omega,$$

откуда теплоемкость

$$C_V = k_{\rm B} \frac{d \Big[TN_s \big(T\big)\Big]}{dT}.$$
 Здесь  $\int\limits_0^\infty g \big(\omega\big) d\omega = N_s \big(T\big)$  — число стабильных

мол.

Так как полное число всех мод (стабильных и нестабильных) равно 3N, то

$$\int_{0}^{\infty} g(\omega)d\omega = \int_{0}^{\infty} g_{s}(\omega)d\omega + \int_{0}^{\infty} g_{u}(\omega)d\omega = 3N.$$

Значит.

$$C_V = k_{\rm B} \left[ 3N - \frac{d(TN_s(T))}{dT} \right] =$$

$$= 3Nk_{\rm B} \left[ 1 - \frac{d}{dT} \left( T \frac{N_u(T)}{3N} \right) \right]. \tag{9}$$

Таким образом, уменьшение теплоемкости для жидкостей при высоких температурах связано с появлением в спектре нестабильных мод  $N_u(T)$  и, как следствие, с уменьшением числа стабильных мод. Данный факт согласуется с представлением работы [2], в которой уменьшение числа стабильных мод с ростом температуры интерпретируется как уменьшение числа поперечных звуковых колебаний.

В случае с металлами вклад в теплоемкость может вносить также электронный газ, но как показывают расчеты [5], теплоемкость электронного газа пропорциональна отношению температуры к температуре Ферми. Так как температура Ферми

для натрия  $\sim 4 \times 10^4$  K, для свинца  $\sim 1 \times 10^5$  K, то вклад электронного газа в теплоемкость чрезвычайно мал.

Наличие нестабильных мод в соответствии с (5) должно приводить к бесконечному росту отклонений от положения равновесия и, как следствие, к переходу частицы в новое положение равновесия. Характерное время роста откло-

нений для каждой нестабильной моды  $\sim \frac{1}{\Omega_i}$ . Ха-

рактерное время жизни атома в положении равновесия (время оседлой жизни) должно быть пропорционально средней частоте нестабиль-

ных мод  $\frac{1}{\Omega}$ . Время оседлой жизни атома пропор-

ционально  $e^{\frac{C}{RT}}$ , где U — высота потенциального барьера, или энергия активации, необходимая для перехода молекулы в новое положение равновесия [1]. Поэтому температурная зависимость средней частоты нестабильных мод должна иметь тот же функциональный вид:

$$\overline{\Omega} \sim e^{\frac{-U}{RT}}$$
.

Характерное время оседлой жизни связано с вязкостью соотношением Максвелла

$$\tau_f = \frac{\mu}{G_{\infty}} \sim e^{\frac{U}{RT}}.$$

Поэтому высота потенциального барьера U может быть извлечена из данных о динамической вязкости.

Свяжем число нестабильных мод с их средней частотой. Для этого воспользуемся данными работы [13], в которой предлагается следующий вид функции распределения нестабильных мод:

$$g_u(\omega) \sim \omega \exp\left(-\frac{a\omega^2}{T}\right),$$

полученной на основании обработки данных молекулярного моделирования, поэтому число нестабильных мод

$$N_u(T) \sim \int_0^\infty \omega \exp\left(-\frac{a\omega^2}{T}\right) d\omega.$$

Отсюда получаем, что производная числа нестабильных мод по температуре пропорциональна квадрату средней частоты нестабильных мод:

$$\frac{d(TN_u)}{dT} \sim \int_0^\infty \omega^2 \omega \exp\left(-\frac{a\omega^2}{T}\right) d\omega \sim \overline{\Omega}^2 \sim \exp\left(-\frac{2U}{T}\right). (10)$$

Тогда выражение для теплоемкости из (9) и (10) можно искать в виде

$$C_V(T) = 3Nk_{\rm B} \left[ C_1 - C_2 \exp\left(-\frac{2U}{T}\right) \right].$$

Для нахождения констант  $C_1$  и  $C_2$  привлечем дополнительные предположения, что в точке плавления число нестабильных мод еще очень мало и поэтому  $C_V(T_m) = 3Nk_{\rm B}$ , а при очень высоких температурах, как было указано ранее, числа стабильных и нестабильных мод должны стать

примерно равным и поэтому  $C_V(\infty) = \left(\frac{3}{2}\right) Nk_{\rm B}$ . Тогда получаем следующую простую интерполяционную формулу:

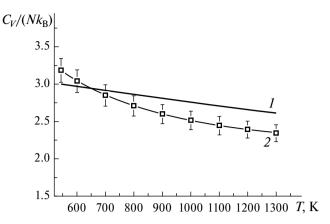
$$C_V = 3 N k_{\rm B} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{e^{-\frac{2U}{T}} - e^{-\frac{2U}{T_m}}}{1 - e^{-\frac{2U}{T_m}}} \right]. \tag{11}$$

Преимуществом данной формулы является то, что она построена без использования подгоночных параметров, на основании данных по величине энергии активации *U*, которая восстанавливается на основе данных о вязкости жидкости и данных по температуре плавления. По этой причине формула может использоваться для вычисления теплоемкости жидкостей при высоких температурах, при которых проведение измерений затруднительно. Недостатком формулы является неучет ангармонических поправок при расчете теплоемкости, что приводит к отклонению результатов расчетов по формуле (11) от экспериментальных данных.

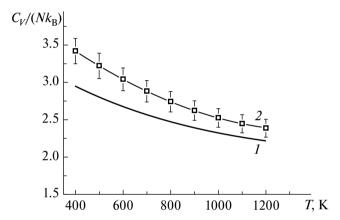
#### СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Для сравнения результатов, получаемых по предложенной формуле, с экспериментальными данными выбраны жидкие металлы, представляющие наибольший практический интерес в качестве теплоносителей: свинец, натрий и висмут. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными приведено на рис. 1—3. Среднеарифметическая погрешность расчета по представленной формуле в сравнении с экспериментальными данными составила 7%. Максимальная погрешность расчетной формулы — 17%.

Данные по теплоемкости при постоянном объеме рассчитаны с использованием данных по изобарной теплоемкости, коэффициенту



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальных данных по теплоемкости висмута с результатами, полученными по предложенной формуле: 1 — расчет, 2 — эксперимент [20].



**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных данных по теплоемкости натрия с результатами, полученными по предложенной формуле: 1 — расчет, 2 — эксперимент [20].

объемного термического расширения  $\alpha_T$ , скорости звука  $c_s$  в соответствии с формулой

$$C_V = \frac{C_p^2}{\left(C_p + \alpha_T^2 T c_s^2\right)}.$$

Для свинца использовались наиболее надежные данные из [14, 18], для висмута — из [19], для натрия — из [20]. По этим же источникам из формул для динамической вязкости извлечены данные по величине U: для свинца U = 1069 K, для висмута — 780, для натрия — 557.

Как можно увидеть из рисунков, из-за неучета ангармонических эффектов теплоемкость, полученная по упрощенной формуле (11), отличается от экспериментальной, но при этом ошибка не превышает 20% во всем диапазоне температур, что является вполне удовлетворительным результатом.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе представлений о мгновенно-нормальных модах развит подход для расчета теплоемкости жидкости при высоких температурах.

Предложена простая формула для оценки теплоемкости жидких металлов, в которую входят только температура плавления и энергия активации, которая может быть извлечена из данных о вязкости жилкости.

Показано, что предложенная формула позволяет рассчитывать теплоемкость свинца, натрия и висмута с удовлетворительной точностью. Среднеарифметическая погрешность расчета составила 7%.

Исследование проведено в рамках госконтракта № Н.4о.241.19.21.1068 от 14.04.2021 на выполнение научно-исследовательских работ по теме "Разработка интегрированных систем кодов нового поколения для разработки и обоснования безопасности ядерных реакторов, проектирования атомных электростанций, создания технологий и объектов ядерного топливного цикла. Этап 2021—2023 годов".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Френкель Я.И*. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- 2. *Bolmatov D., Brazhkin V.V., Trachenko K.* The Phonon Theory of Liquid Thermodynamics // Sci. Rep. 2012. V. 2. P. 421.
- Brazhkin V.V., Trachenko K. Collective Excitations and Thermodynamics of Disordered State: New Insights into an Old Problem // J. Phys. Chem. B. 2014. V.118. P. 11417.
- 4. *Trachenko K., Brazhkin V.V.* Heat Capacity at the Glass Transition // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 014201.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Т. V. Ч. І. М.: Наука, 1976. 584 с.
- Balyakin I.A., Yuryev A.A., Filippov V.V., Gelchinski B.R. Viscosity of Liquid Gallium: Neural Network Potential Molecular Dynamics and Experimental Study // Comput. Mater. Sci. 2022. V. 215. P. 111802.
- 7. *Baggioli M., Zaccone A.* Explaining the Specific Heat of Liquids Based on Instantaneous Normal Modes // Phys. Rev. E. 2021. V. 104. P. 014103.
- 8. *Zaccone A., Baggioli M.* Universal Law for the Vibrational Density of States of Liquids // PNAS. 2021. V. 118. № 5. P. e2022303118.

- 9. *Xu B., Stratf R.* Liquid Theory for Band Structure in a Liquid. II. p Orbitals and Phonons // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 3. P. 1923.
- 10. *Majumdar A*. Microscale Energy Transport in Solids // Microscale Energy Transport. 1997. P. 23.
- 11. *Balucani U., Zoppi M.* Dynamics of the Liquid State. Oxford: Claredon Press, 1994. 336 p.
- Keyes T. Instantaneous Normal Mode Approach to Liquid State Dynamics // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 2921.
- 13. *Vijayadamodar G.V., Nitzan A.* On the Application of Instantaneous Normal Mode Analysis to Long Time Dynamics of Liquids // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 2169.
- 14. Савченко И.В., Лежнин С.И., Мосунова Н.А. Рекомендации по значениям и расчетным соотношениям для теплофизических и кинетических свойств жидкого свинца // Теплоэнергетика. 2015. № 6. С. 51.
- 15. Чусов И.А., Новиков Г.Е., Обысов Н.А., Проняев В.Г. Расчетные соотношения для определения термодинамических свойств свинцового теплоносителя // ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов. 2019. № 2. С. 82.
- 16. *Станкус С.В., Хайрулин А.Р., Яцук О.С.* Энтальпия и теплоемкость свинца в конденсированном состоянии // Атомная энергия. 2023. Т. 134. № 3–4. С. 124.
- 17. *Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С.* Калорические свойства жидкого висмута // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 30.
- 18. Савченко И.В., Прибатурин Н.А., Стрижов В.Ф., Мосунова Н.А., Лежнин С.И. Таблицы рекомендуемых справочных данных в области использования атомной энергии "Теплопроводность, температуропроводность, энтальпия, теплоемкость жидкого свинца в температурном интервале 630... 1300 К" и стандартных справочных данных в области использования атомной энергии "Плотность свинца в температурном интервале 273.15—1500 К". РСДАЭ 1-2021. М. 2021. (инв. № 5469-Н.4о.241.19.21.1068-3/СД по учету ИБРАЭ РАН).
- 19. Handbook on Lead—Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-Hydraulics, and Technologies. OECD-NEA, 2015.
- 20. *Fink J.K., Leibowitz L.* Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Liquid and Vapor. Report ANL/RE-95/2. Reactor Engineering Division. Argonne National Laboratory, 1995.

Y/IK 536.6 + 538.953

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХТУГОПЛАВКОЙ КЕРАМИКИ $HfC_{0.51}N_{0.32}$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 2500-5500 К

© 2024 г. С. В. Онуфриев<sup>1</sup>, А. И. Савватимский<sup>1, \*</sup>, В. С. Суворова<sup>2</sup>, А. А. Непапушев<sup>2</sup>, Д. О. Московских<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", Москва, Россия
\*E-mail: savvatimskiy.alexander@gmail.com
Поступила в редакцию 02.10.2023 г.
После доработки 02.10.2023 г.
Принята к публикации 04.12.2023 г.

Впервые представлены экспериментальные результаты исследования температурных зависимостей энтальпии, теплоемкости и удельного электросопротивления карбонитрида гафния  $HfC_{0.51}N_{0.32}$  в твердом, жидком состояниях и при плавлении в интервале температур  $2500-5500~\mathrm{K}$ . Исследование выполнено с помощью метода быстрого ( $5-10~\mathrm{MKc}$ ) импульсного нагрева током.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020071

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Для развития аэрокосмической техники и ядерной энергетики требуется разработка и создание все более высокотемпературных материалов, способных выдерживать температуры выше 2300 К и имеющих максимально высокие температуры плавления (выше 3000 К). Такими материалами, относящимися к разряду сверхтугоплавких, являются карбиды и нитриды металлов IV и V групп Периодической системы и смешанные составы на их основе. Однако до последнего времени остается открытым вопрос о том, какое из этих веществ является самым тугоплавким. Речь идет о наиболее тугоплавких соединениях — карбидах тантала и гафния. В [1] утверждается, что таким материалом является карбид гафния HfC с температурой плавления  $T_m = 4232 \pm 84$  K [1], которая выше температуры плавления ТаС и смешанных карбидов (Ta, Hf)C. Однако в [1] использовались литературные данные об излучательной способности карбидов, полученные при гораздо более низких температурах, что привело к ошибкам в измерении температуры.

Важным является также вопрос о том, с какой скоростью производится нагрев образца и выполняются измерения. В экспериментальной работе [2] было обнаружено, что в процессе стационарного исследования изменяется состав карбида. Как правило, композиции на основе TaC, HfC, ZrC обезуглероживаются и происходит сдвиг стехиометрии в сторону составов, соответствующих наивысшей температуре плавления [3]. Не случайно в литературе наблюдается разброс мнений

о наиболее тугоплавком соединении: ТаС, либо HfC, либо смешанный карбид (Та, Hf)С.

В случае быстрого микросекундного нагрева изменение исходной стехиометрии исключено из-за короткого времени эксперимента. Поэтому сравнительные характеристики тугоплавкости соединений, полученные при быстром импульсном нагреве, будут наиболее достоверными.

При лазерном импульсном нагреве (время нагрева — около 1 с) в [4] получено, что температура конгруэнтного плавления ТаС  $T_m = 4277 \pm 12$  К выше температуры плавления HfC  $T_m = 4250 \pm 20$  К. Из других работ [5–7], выполненных при быстром микросекундном нагреве, следует, что наиболее тугоплавким является смешанный карбид  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  с температурой плавления  $4300 \pm 80$  К [7]. Для HfC и ТаС в [5, 6] использовались литературные данные об излучательных характеристиках при температурах ниже температуры плавления. Следствием этого явилась повышенная погрешность измерения температуры, примерно равная разнице в температурах плавления указанных карбидов.

В теоретической работе [8] рассмотрен вопрос о веществах с максимальными температурами плавления и предсказано, что максимальную температуру плавления, превосходящую все известные, будет иметь карбонитрид гафния  $HfC_{0.51}N_{0.38}$ . В обзоре [9] приводится детальный анализ и сравнение свойств HfC, HfN и Hf(C,N) и в соответствии с [8] сделан вывод о том, что карбонитрид  $HfC_{0.51}N_{0.38}$  может иметь рекордно высокую температуру плавления — 4321-4445 K.

В стационарном эксперименте [10] был выполнен нагрев в одинаковых условиях карбида HfC и карбонитрида гафния  $HfC_{0.5}N_{0.35}$ , который дал плавление HfC, в то время как карбонитрид гафния оставался в нерасплавленном состоянии.

В настоящей работе на основе быстрого импульсного эксперимента впервые выполнено исследование физических свойств карбонитрида  $HfC_{0.51}N_{0.32}$  (далее в статье этот карбонитрид обозначен как Hf(C,N)) при высоких температурах в твердом и жидком состояниях, включая область плавления, и дана оценка его температуры плавления.

## 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

1.1. Получение и исследование структуры и состава образцов карбонитрида гафния

Экспериментальные образцы Hf(C,N) получались с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС) [10].

Реакционная смесь металлического гафния (ГФМ-1, Россия) и сажи (П804Т, Россия) механически активировалась (МА) с мольным соотношением 2:1. Процесс МА осуществлялся в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Activator-2S (Активатор, Россия) в стальных барабанах со стальными мелющими телами в атмосфере аргона (0.6 МПа), скорость вращения барабанов и планетарного диска составляла 347 об/мин, время обработки — 60 мин, соотношение масс шаров и порошка — 20:1 (360:18 г).

СВС механически активированной порошковой смеси Hf + 0.5C реализовывался в лабораторном реакторе постоянного давления в атмосфере азота ( $0.8\,\mathrm{M}\Pi a$ ). Инициирование самоподдерживающейся экзотермической реакции исходной смеси осуществлялось посредством кратковременной подачи напряжения на вольфрамовую спираль.

Спекание СВС-порошка карбонитрида гафния Hf(C,N) осуществлялось на установке искрового плазменного спекания Labox 650 (SinterLand, Япония) при температуре 2273 K, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин в атмосфере аргона (0.08 МПа). В результате был получен образец цилиндрической формы диаметром 30 мм и высотой 5 мм.

Фазовый состав образцов определялся на дифрактометре Дрон-4-07 (АО "ИЦ "Буревестник", Россия) с излучением Со-Ка ( $\lambda=0.17903$  нм) в режиме шагового сканирования (шаг съемки —  $0.1^\circ$ ) в интервале углов от 30° до 110° с экспозицией 2 с. Идентификация фаз образцов осуществлялась по базам PDF 2 (2004). Расчет параметров решеток проводился методом Ритвельда.

Микроструктура и элементный состав изучались на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM7600F (JEOL Ltd., Япония), оснащенном энергодисперсионной приставкой X-MAX 80 мм<sup>2</sup> (Oxford Instruments, Великобритания). Съемка выполнялась в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Содержание азота и углерода в синтезированных порошках и спеченных образцах определялось методом горячей экстракции в несущем газе. Количество азота и кислорода в соединении определялось на установке ТС-600 (Leco, США) посредством инфракрасной адсорбции (для кислорода) и теплопроводности (для азота) в процессе восстановительного плавления образцов в печи сопротивления в потоке гелия. Анализ на углерод проводился на установке CS-600 (Leco, США), для этого образцы подвергались окислительному плавлению в индукционной печи и методом инфракрасной абсорбции фиксировалось количество выделяемого СО<sub>2</sub>.

#### 1.2. Исследование свойств керамики Hf(C,N) методом быстрого импульсного нагрева током. Конструкция ячейки с образцом

Как известно, карбонитрид гафния обладает металлической проводимостью и его электросопротивление увеличивается с ростом температуры. Для исследования карбонитрида использован метод нагрева коротким импульсом электрического тока (1-10 мкс) [11, 12], применимость которого к нагреву образцов токопроводящей керамики была рассмотрена в [13]. Особенности метода обеспечивают однородный объемный нагрев образца и получение однородного распределения температуры по образцу при сохранении конфигурации образца в твердой и жидкой фазах. Кратковременность нагрева позволяет сохранить состав образца. За счет скорости нагрева тепловые потери образца могут быть пренебрежимо малыми, что в свою очередь дает возможность непосредственного определения удельной теплоемкости по введенной энергии и приросту температуры. Метод также позволяет измерить энтальпию плавления и удельное электросопротивление, отнесенное к исходным размерам образца.

Суть метода состоит в том, что проводящий образец нагревается одиночным импульсом тока до температуры выше точки плавления за время порядка единиц микросекунд. Согласно закону Джоуля—Ленца, тепловыделение в единице объема проводника составляет  $\Delta E = j^2 \rho \Delta t$ , где j — плотность тока,  $\rho$  — удельное сопротивление,  $\Delta t$  — время действия тока, или в интегральной форме для нагрева в течение времени t:

$$E(t) = \frac{1}{m} \int_{0}^{t} I(t)U(t)dt \approx \frac{1}{m} \sum_{i=0}^{k} I(t_i)U(t_i)\tau.$$

Здесь m — масса образца; t — текущее время;  $t_i$  — моменты дискретных измерений, которые выполняются с помощью цифрового осциллографа;

 $U(t_i) = u(t_i) - L \frac{I(t_{i+1}) - I(t_i)}{\tau}$  — падение напряжения на активном сопротивлении образца; L — индуктивность;  $\tau$  — период дискретизации цифрового осциллографа. При этом теплоемкость образца рассчитывается по формуле [14]

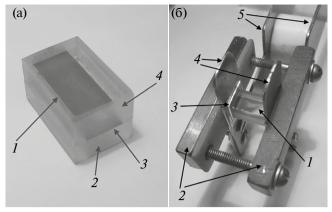
$$C_P = \frac{E(T(t_i + n\tau)) - E(T(t_i))}{T(t_i + n\tau) - T(t_i)},$$

где E(T) — энергия джоулева нагрева;  $(t_i)$ ,  $(t_i + n\tau)$  — начало и конец i-го интервала времени; n — заданное число точек. Полученное значение  $C_p$  относится к средней температуре интервала  $T_{\text{ref}} = (T(t_i + n\tau) + T(t_i))/2$ .

Очевидно, что образец должен иметь постоянное поперечное сечение по длине, тогда плотность тока во всех этих сечениях будет одинаковая, обеспечивая одинаковые тепловыделение и температуру. Время нагрева не может быть слишком малым и должно быть достаточным для того, чтобы возмущения давления в образце, вызванные быстрым нагревом, успевали выровняться по всему образцу, т.е. время прохождения звуковой волны по образцу должно быть много меньше времени нагрева. При соблюдении этих условий температура и давление по образцу будут однородны.

Метод используется как для исследования металлов [11], так и для исследования графита и токопроводящей керамики [12, 13] до температур 5000—8000 К. В последнем случае, как показывают эксперименты, удается нагреть хрупкие образцы карбидов, а также карбонитрида гафния до жидкого состояния без разрушения. Это обеспечивается, в частности, размещением пластинчатых образцов между пластинами стекла. О сохранности исходной геометрии образцов свидетельствуют повторяющиеся результаты экспериментов и плавные зависимости свойств образцов вне области фазовых переходов. Известно, что карбиды в интервале температур 293-1100 К - хрупкие вещества, при более высокой температуре переходят в пластическое состояние [15]. В настоящих экспериментах при температурах до ~1100 К разрушения спеченных образцов Hf(C,N) не происходило вследствие возможности расширения образца по всем направлениям благодаря конструкции ячейки и объемному тепловыделению в образце.

Температура измеряется по световому излучению на длине волны 856 нм. Используется оптический пирометр с пятном визирования 0.9 мм, который калибруется по температурной лампе при температуре 2515 К. Температурная шкала для более высоких температур воспроизводится



**Рис. 1.** Кварцевая ячейка с образцом карбонитрида  $\mathrm{Hf}(\mathsf{C},\mathsf{N})$ : (а) 1 — образец в виде пластинки, 2 — нижнее стекло, 3 — кончик образца, 4 — верхнее стекло; (б) — ячейка с образцом в токоподводах: 1 — кварцевая ячейка, 2 — струбцина, 3 — индиевые прокладки, 4 — гибкие тонкие электроды, 5 — токоподводы.

на основе формулы Планка с учетом нормальной спектральной излучательной способности  $\epsilon_{\lambda n}$  поверхности H(C,N).

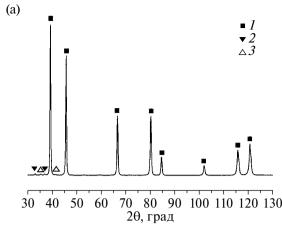
В качестве объектов исследования использовались образцы Hf(C,N) в виде тонких пластинок прямоугольной формы с размерами  $0.1 \times 5 \times 13$  мм<sup>3</sup>, приготовленные из цилиндрического образца Hf(C,N) путем резки на станке Secotom-50 (Struers) и последующей обработки на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers) с целью утончения пластин от 1 до 0.1 мм.

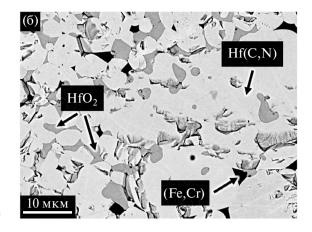
Пластинки Hf(C,N) размещались между двумя пластинами из кварцевого стекла КВ, имеющими размеры  $(3.6-4) \times 8 \times 13 \text{ мм}^3$ , и фиксировались с помощью клея УФ-твердения типа Bohle (рис. 1а). Щелевые зазоры между пластинами заполнялись полосками слюды толщиной 0.02 мм и заливались тем же клеем. Торцы ячейки шлифовались, и к ним через индиевые прокладки прижимались токоподводы (рис. 1б). Образец Hf(C,N) во время нагрева находился в замкнутом объеме, что приводило к росту давления в нем. Протекание тока вызывало появление пинчевого давления максимального на оси образца и нулевого на его поверхности. По оценкам [13] (для нагрева образца ZrC), которые можно применить и при нагреве Hf(C,N), суммарное давление на оси образца было ~10 МПа. Такое давление не вызывало существенного изменения свойств образца.

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Микроструктура, фазовый и химический состав Hf(C,N) после искрового плазменного спекания

Кристаллическая структура Hf(C,N) после ИПС соответствует пространственной группе Fm3m (225), параметр решетки составляет





**Рис. 2.** Дифрактограмма (а) и фотография (б) микроструктуры Hf(C,N) после ИПС: I - Hf(C,N), Fm3m (225);  $2 - HfO_2$ , P21/c (14); 3 - P42/mmc (137).

0.4595 нм (рис. 2a). На дифрактограмме также присутствуют пики моноклинного и тетрагонального  $HfO_2$ , наличие которых может быть связано как с содержанием кислорода в исходном порошке гафния, так и с окислением карбонитрида гафния в процессе консолидации. Плотность спеченной керамики, измеренная по методике, описанной в [10], составила  $12.4 \, \text{г/cm}^3$ .

На рис. 26 показана микроструктура Hf(C,N)после ИПС. Образец характеризуется высоким значением относительной плотности (98% от теоретической), обнаруживаются включения HfO<sub>2</sub> (темно-серые области) и Fe, Cr (черные области). Согласно химическому анализу, содержание кислорода в консолидированных образцах не превышает  $1 \pm 0.1$  вес. %. Количество связанного углерода в консолидированном образце соответствует количеству углерода в исходных смесях и составляет  $3.7 \pm 0.2$  вес. %, при этом свободный углерод не был обнаружен, содержание азота  $-1.2 \pm 0.1$  вес. %. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что карбонитрид гафния имеет состав  $HfC_{0.51}N_{0.32}$ , что близко к результатам работы [10], в которой были получены образцы состава  $HfC_{0.5}N_{0.35}$ .

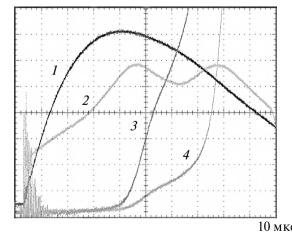
### 2.2. Температурные зависимости свойств карбонитрида гафния

Осциллограммы одного из экспериментов показаны на рис. 3. В данном эксперименте регистрируется свечение образца на длине волны 856 нм в направлении нормали к его поверхности, что позволяет измерить яркостную температуру поверхности образца. Для расчета истинной температуры необходимы данные об излучательных характеристиках поверхности — нормальной спектральной излучательной способности  $\varepsilon_{\lambda n}$ . Это видно из формулы для расчета истинной температуры [16]

$$T = rac{C_2}{\lambda \mathrm{ln} iggl[ rac{U_0 \lambda \epsilon_{\lambda n} au_{\lambda}}{U_{\lambda} \epsilon_{\lambda n}^0 au_{\lambda}} iggl[ \mathrm{exp} rac{C_2}{\lambda T_0} - 1 iggr) + 1 iggr]},$$

где  $C_2=14\,388$  мкм K — постоянная в формуле Планка;  $U_{0\lambda}$ ,  $U_{\lambda}$  — сигнал пирометра при калибровке и сигнал от образца;  $\varepsilon_{\lambda n}$ ,  $\varepsilon_{\lambda n}^0$  — нормальные спектральные излучательные способности поверхности образца и вольфрамовой ленты (лампа СИ 10—300);  $\tau_{\lambda}$  — коэффициент пропускания защитного стекла (стекло удаляется при калибровке пирометра);  $\tau_{\lambda}^0\approx 0.92$  — коэффициент пропускания окна температурной лампы;  $T_0=2515$  K — температура лампы СИ 10—300, по которой выполнялась калибровка пирометра.

Поверхность образца, с которой фиксировалось излучение, была свободна от клея. Экспериментальные или расчетные литературные данные об излучательных свойствах Hf(C,N) авторам



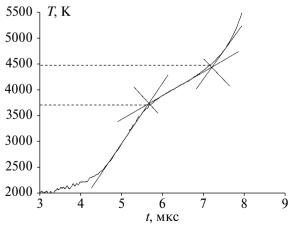
**Рис. 3.** Осциллограммы одного из экспериментов с HfCN: 1 — ток через образец (максимум — 33 кA); 2 — напряжение на образце (максимум — 2.7 кB); 3 — излучение поверхности пластинки HfCN (высокая чувствительность); 4 — то же (малая чувствительность).

обнаружить не удалось. Оценим  $\varepsilon_{\lambda n}$  поверхности образца на длине волны 856 нм.

Известно [17], что для HfC  $\varepsilon_{\lambda n}$  на длине волны 856 нм при температуре 2900 K составляет ~0.59 и с ростом температуры падает (уменьшение при росте температуры от 2400 до 2900 K составляет 0.026 [17]). Исследования [17] проводились на образцах высокой плотности, полученных методом газофазного осаждения. Известно также [18], что  $\varepsilon_{\lambda n}$  нитрида гафния HfN на длине волны 860 нм при 2192 K составляет около 0.87 и с повышением температуры растет (рост  $\varepsilon_{\lambda n}$  при увеличении температуры от 1617 до 2192 K составил ~0.1). При этом в [18] отмечено, что причиной значительного роста  $\varepsilon_{\lambda n}$  могло стать наблюдавшееся изменение поверхности образца после нагрева до 2192 K.

Анализ литературных данных [17—21] о высокотемпературных излучательных свойствах карбидов и нитридов металлов IV группы Периодической системы приводит к заключению, что  $\epsilon_{\lambda n}$  карбонитрида Hf(C,N), скорее всего, лежит в диапазоне 0.6—0.8. Примем, что для карбонитрида Hf(C,N)  $\epsilon_{\lambda n}=0.7\pm0.1$  в твердой фазе вблизи температуры плавления и в жидкой фазе.

Используя принятое значение  $\varepsilon_{\lambda n} = 0.7$ , получаем зависимость температуры образца от времени, показанную на рис. 4. Начало и окончание плавления при 3700 и 4500 К определены с помощью геометрических построений, показанных на рисунке. Выполняя построения с заменой участков кривой T(t) отрезками прямых (рис. 4), получаем температуру начала плавления 3700 К, окончания плавления — 4500 К. Обратим внимание на то, что последняя температура определена довольно условно, так как на этом участке кривой отсутствует прямолинейная зависимость, которую можно аппроксимировать прямолинейным отрезком, и, следовательно, наклон этого отрезка в определенных пределах выбирается произвольно.



**Рис. 4.** Термограмма нагрева образца Hf(C,N): штриховые линии — начало и окончание плавления 3700 и 4500 К.

#### 2.3. Энтальпия Hf(C,N)

Температурная зависимость энергии джоулева нагрева от температуры показана на рис. 5 сплошной линией. В данном случае отличие этой энергии от энтальпии меньше погрешности измерений, т.е. эта энергия приблизительно равна энтальпии образца [22].

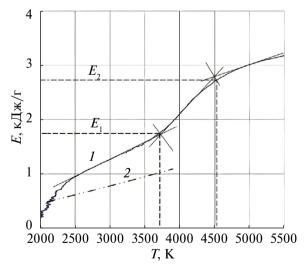
Геометрические построения, подобные тем, которые выполнены на рис. 4, дают температуру начала плавления 3700 К и окончания плавления 4500 К. Энтальпии начала и окончания плавления равны  $E_1 \approx 1.7$  кДж/г,  $E_2 \approx 2.7$  кДж/г.

#### 2.4. Теплоемкость Hf(C,N)

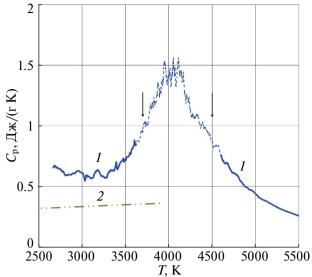
Зависимость теплоемкости от температуры показана на рис. 6. В интервале температур 2700—3400 К теплоемкость твердой фазы Hf(C,N) приблизительно постоянна и равна 0.6 Дж/(г К). Начиная с 3300 К и до начала плавления при ~3700 К теплоемкость растет и почти удваивается, что, как полагают авторы, может быть вызвано появлением дефектов Френкеля перед плавлением в условиях быстрого нагрева [13]. Такой рост  $C_p$  наблюдается при быстром нагреве до плавления многих металлов, карбидов и углерода. В жидкой фазе (после 4600 K) теплоемкость снижается до 0.35 Дж/(г K) при 5500 K.

#### 2.5. Удельное электросопротивление Hf(C,N)

Зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$ , отнесенного к начальным размерам образца, от температуры показана на рис. 7. Зависимость для твердой фазы имеет характерный



**Рис. 5.** Температурные зависимости энергии джоулева нагрева (энтальпии)  $\mathrm{Hf}(\mathsf{C},\mathsf{N})$ : I – сплошная линия, настоящая работа,  $\varepsilon_{\lambda n}=0.7;\ 2$  – экспериментальные данные для  $\mathrm{HfC}$  [5],  $\varepsilon_{\lambda n}=0.6;\ 3$  – оценочные данные для твердой фазы  $\mathrm{HfC}$  [23]; прямые аппроксимируют участки кривой.



**Рис. 6.** Температурные зависимости теплоемкости Hf(C,N): 1- данная работа, Hf(C,N),  $\varepsilon_{\lambda n}=0.7$ ; 2- оценка теплоемкости HfC [23]; пунктирные линии — области (на 100 K ниже и выше области плавления), в которых расчеты  $C_p$  недействительны; стрелки — начало и конец плавления.

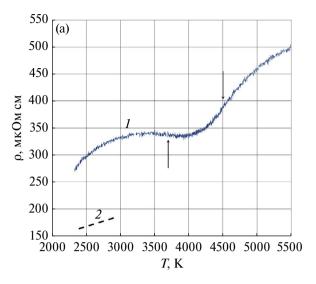
колоколообразный вид для нагрева током образцов керамики, спеченных методом ИПС при более низкой температуре, чем температура исследования [13]. На рис. 76 показан температурный ход температурного коэффициента электросопротивления Hf(C,N), рассчитанного по той же схеме, что и теплоемкость.

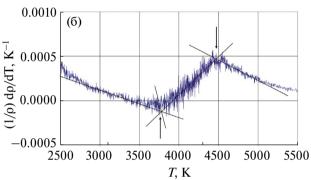
#### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во всех приведенных выше зависимостях ключевую роль играет температура и точность ее определения. Однако в настоящее время оценить более точно  $\varepsilon_{\lambda n}$  и, следовательно, более точно измерить температуру в выполненном эксперименте не представляется возможным.

#### 3.1. Плавление Hf(C,N)

Термограмма нагрева образца, рассчитанная для  $\varepsilon_{\lambda n} = 0.7$ , показана на рис. 4. Там же выполнены построения, которые позволяют определить температуры начала и окончания плавления 3700 и 4500 К соответственно. Недостатком такого способа определения температур превращений является некоторая условность в аппроксимации участков графика T(t) отрезками прямых, особенно в тех случаях, когда нет четко выделенных прямолинейных участков на графике и эти отрезки могут быть проведены с различными наклонами, например, в случае определения температуры окончания плавления на рис. 3. Здесь необходим анализ других свойств, например зависимости электросопротивления от температуры (рис. 7) или температурного коэффициента электросопротивления





**Рис.** 7. Температурные зависимости (а) удельного электросопротивления  $\rho(T)$ : I — данная работа, Hf(C,N); 2 — данные [17] для твердой фазы Hf(C,K) — температурного коэффициента электросопротивления Hf(C,N), прямые аппроксимируют участки кривой; стрелки — область плавления карбонитрида с началом при 3750 K, окончанием при 4480 K.

от температуры (рис. 7б). С помощью последней зависимости более точно определяется окончание плавления и начало жидкой фазы при температуре 4500 К (рис. 7б). Естественно принять эту температуру в качестве температуры полного расплавления вещества — температуры ликвидуса  $T_{\text{liq}}$ . Если для HfC появление жидкой фазы по электросопротивлению можно определить однозначно [5], то для Hf(C,N) появление жидкого состояния не может быть определено с той же точностью. С некоторой долей неопределенности (с использованием рис. 7б) это удалось выполнить.

Погрешность определения температуры состоит из инструментальной погрешности (погрешности пирометра) [16], равной  $\pm 50$  К при 3000 К и  $\pm 80$  К при 4000 К, и погрешности, связанной с неопределенностью выбора  $\epsilon_{\lambda n}$  [16]

$$\frac{\delta T}{T} \approx \frac{\lambda T}{C_2} \frac{\delta \epsilon_{\lambda n}}{\epsilon_{\lambda n}}.$$

В данной работе выбрана  $\varepsilon_{\lambda n} = 0.7$  и оценены пределы ее изменения в  $\pm 0.1$ , которые будем считать погрешностью  $\varepsilon_{\lambda n}$ .

Тогда суммарная погрешность, учитывающая погрешность излучательной способности, равна 140 К при 3700 К и 200 К при 4500 К. В этом случае  $T_{\rm sol} \approx 3700 \pm 140$  К,  $T_{\rm liq} \approx 4500 \pm 200$  К.

Если считать  $\varepsilon_{\lambda n}=0.6$  равной наименьшему значению из наиболее вероятного диапазона, то получаем  $T_{\rm sol}\approx3830~{\rm K}$  и  $T_{\rm liq}\approx4530~{\rm K}$ , т.е. температуру ликвидуса даже выше предсказанной в [8, 9] рекордной температуры плавления 4445 К. Однако начинаться плавление будет при температуре на  $\sim700~{\rm K}$  ниже. При  $\varepsilon_{\lambda n}=0.8$  температуры солидуса и ликвидуса составляют 3600 и 4400 К. Здесь уместно отметить, что использование клиновидной модели черного тела с напыленными слоями  ${\rm Hf}({\rm C,N})$  позволило бы однозначно определить  $T_{\rm sol}$  и  $T_{\rm lig}$ .

В [10] был выполнен эксперимент с одновременным нагревом постоянным током в графитовых ячейках образцов HfC и Hf(C,N), который по данным визуального и микроструктурного анализов показал плавление HfC и не показал следов плавления у Hf(C,N). Из этого эксперимента был сделан вывод, что  $T_m$  Hf(C,N) превосходит температуру плавления HfC. Однако по полученным в настоящей статье данным наибольшая  $T_{\rm sol} \approx 3830 \; {\rm K}$  (при  $\varepsilon_{\lambda n} = 0.6$ ) карбонитрида Hf(C, N) ниже  $T_{\rm sol}$  ≈ 4000 K карбида гафния [5], т.е. карбонитрид должен был бы начать плавиться раньше карбида. Полученное противоречие можно разрешить, если предположить (другая интерпретация эксперимента [10]), что в эксперименте [10] происходило контактное плавление образца HfC, которое началось в зоне контакта HfC с углеродом при температуре эвтектики HfC + C, которая ниже  $T_{sol}$  карбида гафния. Действительно, в [4, 9, 18] приводятся температуры эвтектики  ${
m HfC}_x+{
m C}~T_{
m eut}=3446-3466~{
m K},$  которые ниже  $T_{
m sol}$   ${
m HfC}$  и оценки  $T_{
m sol}\approx3700\pm140~{
m K}$  для  ${
m Hf(C,N)}$  настоящей работы и очевидно ниже, чем возможная эвтектика Hf(C,N) + C (если такая имеется). Отметим, что при таком высоком уровне температур и малой толщине образцов ( $\sim 1-2$  мм) контактное плавление происходило достаточно быстро, что и было зафиксировано в [10].

В целом зависимости на рис. 4—7 показывают, что фазовый переход в Hf(C,N) происходит в большем температурном интервале по сравнению с HfC (более размыт, чем у HfC) [5]. График на рис. 5 позволяет определить теплоту плавления Hf(C,N):  $\Delta H = E_2 - E_1 \approx 2.7 - 1.7 = 1.0$  кДж/г, т.е. она немного выше, чем у HfC (0.8 кДж/г, [5]). В [9] приведены расчетные значения теплот плавления  $HfC_xN_y$  для различных составов, в частности, для состава  $HfC_{0.56}N_{0.38}$ , близкого к исследуемому, указано  $\Delta H_{\rm calc} = 141$  кДж/моль = 0.74 кДж/г,

что близко к представленному здесь значению. Там же для  $HfC_x$  (0.8 < x < 1) получено  $\Delta H_{calc} \sim 0.7$  кДж/г, что в пределах погрешностей совпадает с данными [5].

#### 3.2. Энтальпия и теплоемкость Hf(C,N)

Сопоставление полученных данных по энтальпии и теплоемкости для Hf(C,N) с такими же зависимостями для HfC [5] показывает, что плавление Hf(C,N) происходит в более широком интервале температур по сравнению с HfC. Теплота плавления Hf(C,N) 1.0 кДж/г примерно такая же, как у HfC. Теплоемкости этих двух веществ вдали от области плавления отдельно в твердой и отдельно в жидкой фазах практически совпадают. На рис. 5, 6 приведены оценки энтальпии и теплоемкости твердой фазы HfC [23]. Видно, что эти оценки лежат ниже полученных в настоящей работе данных для Hf(C,N).

#### 3.3. Удельное электросопротивление

Колоколообразный вид зависимости  $\rho(T)$  в твердой фазе (рис. 7а), т.е. рост и снижение удельного сопротивления с ростом температуры предположительно вызван тем, что при нагреве импульсом тока до температур выше температуры спекания происходит дальнейшее спекание образца и улучшение его структуры, приводящее к снижению  $\rho$  вплоть до начала плавления. С началом плавления и далее в жидкой фазе электросопротивление Hf(C,N) только растет.

Стрелками на рисунке обозначены температуры начала и окончания плавления, найденные по зависимостям, показанным на рис. 4, 5, 76. В этих точках зависимость  $\rho(T)$  особенностей не имеет. Данные для Hf(C,N) лежат значительно выше данных по электросопротивлению для  $HfC_{0.99}$  [17] (рис. 7, линия 2), полученных стационарным методом на образцах, изготовленных осаждением из газовой фазы и имеющих низкую пористость (1.5%).

На рис. 76 отчетливо выделяется область плавления, границы которой совпадают с определенными ранее границами на рис. 4, 5.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода нагрева импульсом тока микросекундной длительности впервые исследованы температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, удельного электросопротивления карбонитрида гафния  $HfC_{0.5}N_{0.35}$  в интервале температур 2500-5500~K.

Данные об излучательной способности карбонитрида отсутствуют. Для расчета температуры в настоящей работе на основе анализа литературных данных для карбидов и нитридов металлов IV группы принято значение нормальной спектральной излучательной способности

 ${
m HfC_{0.51}N_{0.32}}$ , равное  $0.7\pm0.1$ . Для этой излучательной способности температура солидуса составила  $3700\pm140$  K, температура ликвидуса  $4500\pm200$  K, теплота плавления карбонитрида —  $1.0~{\rm kДж/r}$ . При излучательной способности, в точности равной 0.7, карбонитрид  ${
m HfC_{0.51}N_{0.32}}$ , как и предсказано в [8, 9], имеет наибольшую температуру ликвидуса  $4500~{\rm K}$  по сравнению с температурами ликвидуса наиболее тугоплавких веществ —  ${
m HfC}$ ,  ${
m TaC}$ ,  ${
m Ta_{0.8}Hf_{0.2}C}$ , лежащими в интервале  $4100-4300~{\rm K}$ . Однако температура солидуса  ${
m HfC_{0.51}N_{0.32}}\sim3700~{\rm K}$  значительно ниже температур солидуса перечисленных соединений.

Для окончательных выводов о температуре плавления  $HfC_{0.5}N_{0.35}$  необходимо проведение экспериментов с моделью черного тела с напыленными слоями этого карбонитрида (как это ранее было выполнено для карбида циркония [24]). Это позволит исключить ошибки, связанные с выбором величины излучательной способности исследуемого соединения, и дать более точный результат для температуры плавления.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-79-10280).

Авторы благодарят С.С. Онуфриева за помощь в проведении экспериментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K. et al. Investigating the Highest Melting Temperature Materials: a Laser Melting Study of the TaC-HfC System // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 37962.
- 2. Андриевский Р.А., Стрельникова Н.С., Полторацкий Н.И. и др. Точка плавления в системах ZrC– HfC, TaC–ZrC, TaC–HfC // Порошковая металлургия. 1967. № 1(49). С. 85.
- Андриевский Р.А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты // УФН. 2017. Т. 187. № 3. С. 296.
- Sheindlin M., Falyakhov T., Petukhov S., Valyano G., Vasin A. Recent Advances in the Study of High-temperature Behavior of Non-stoichiometric TaC<sub>x</sub>, HfC<sub>x</sub>, and ZrC<sub>x</sub> Carbides in the Domain of Their Congruent Melting Point // Adv. Appl. Ceram. 2018. V. 117. P. 48.
- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Valyano G.E., Muboyadzhyan S.A. Thermophysical Properties for Hafnium Carbide (HfC) Versus Temperature from 2000 to 5000 K (Experiment) // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 13559.
- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Valyano G.E., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O. Thermophysical Properties of Tantalum Carbide (TaC) within 2000–5500 K Temperature Range // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 19655.
   Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A.
- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. Thermophysical Properties of the Most Refractory Carbide Ta0.8Hf0.2C under High Temperatures (2000–5000 K) // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 907.
- 8. *Hong Q.-J.*, *van de Walle A*. Prediction of the Material with Highest Known Melting Point from ab initio Molecular Dynamics Calculations // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 020104.

- 9. *Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q.-J., van de Walle A.* Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium // Materials. 2019. V. 12. P. 2728.
- Buinevich V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O. et al. Fabrication of Ultra-high-temperature Nonstoichiometric Hafnium Carbonitride via Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 16068.
- 11. Савватимский А.И., Коробенко В.Н. Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Изд. дом МЭИ, 2012. 216 с.
- 12. Савватимский А.И., Онуфриев С.В. Метод и техника исследования высокотемпературных свойств проводящих материалов в интересах ядерной энергетики // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. Т. 6. № 11—12. С. 622.
- 13. Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Аристова Н.М. Исследование физических свойств тугоплавких карбидов металлов IV и V групп Периодической таблицы Менделеева при быстром нагреве импульсом электрического тока // УФН. 2022. Т. 192. № 6. С. 642.
- 14. *Онуфриев С.В., Савватимский А.И.* Измерение теплоемкости проводящих веществ в условиях микросекундного нагрева импульсом тока // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 704.
- 15. *Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides. N.Y.–London: Acad. Press, 1971.
- 16. *Онуфриев С.В.* Измерение температуры веществ при быстром нагреве импульсом тока // Изв. РАН. Сер. физическая. 2018. Т. 82. № 4. С. 430.
- 17. Западаева Т.Е., Петров В.А., Соколов В.В. Излучательная способность стехиометрического карбида гафния при высоких температурах // ТВТ. 1980. Т. 18. № 1. С. 76.
- Riethof T.R., DeSantis V.J. Techniques of Measuring Normal Spectral Emissivity of Conductive Refractory Compounds at High Temperatures // Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids / Ed. Richmond J.C. Washington, 1963. NASA SP-31. P. 565.
- 19. *Данильянц Г.И.*, *Кириллин А.В*. Излучательная способность нитридов при высоких температурах. Препринт № 1-265. М.: ОИВТ РАН, 1989. 33 с.
- Латыев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н. Излучательные свойства твердых материалов / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 472 с.
- Touloukian Y.S., DeWitt R.S. Thermal Radiative Properties. Nonmetallic Solids // Thermophysical Properties of Matter / Ed. Touloukian Y.S. V. 8. N.Y. Washington: IFI/Plenum, 1972.
- Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Muboyadzhyan S.A. Investigation of Physical Properties of 0.9ZrN + 0.1ZrO<sub>2</sub> Ceramics at 2000–4500 K by Current Pulse Heating // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 125554.
- 23. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. N.Y. London: Acad. Press, 1966.
- 24. *Kondratyev A., Muboyajan S., Onufriev S., Savvatims-kiy A.* The Application of the Fast Pulse Heating Method for Investigation of Carbon-rich Side of Zr–C Phase Diagram under High Temperatures // J. Alloys Compd. 2015. V. 631. P. 52.

УЛК 537.9; 546.34; 546.811.121; 532.64; 532.696.1; 532.6; 532.696; 669.787

#### СМАЧИВАЕМОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12X18H9T ЖИДКИМ ОКОЛОЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ОЛОВО—ЛИТИЙ

© 2024 г. Б. Б. Алчагиров<sup>1, \*</sup>, О. Х. Канаметова<sup>1, \*\*</sup>, В. Н. Лесев<sup>1</sup>, Р. Х. Дадашев<sup>2</sup>, Ф. Ф. Дышекова<sup>1</sup>

 $^1$ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия  $^2$ Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Нальчик, Россия

\*E-mail: boris@alchagirov.ru \*\*E-mail: kyasova 16@mail.ru Поступила в редакцию 05.10.2023 г. После доработки 01.02.2023 г. Принята к публикации 04.12.2023 г.

В работе методом большой лежащей капли на образцах высокой чистоты с использованием автоматизированной экспериментальной установки измерены температурные зависимости краевых углов смачиваемости  $\theta(T)$  поверхности нержавеющей стали 12X18H9T сплавом лития на основе олова состава Sn + 15 at. % Li. Установлено наличие пороговой температуры смачивания, равное около 1050 K, при которой углы смачивания начинают резко уменьшаться, достигая почти нулевых значений. По результатам анализа полученных результатов предполагается, что пороговые температуры смачиваемости на зависимостях  $\theta(T)$  в основном обусловлены началом процессов заметного взаимодействия и растворения легирующих элементов в стали 12X18H9T с компонентами сплава — жидкими оловом и литием.

#### **DOI:** 10.31857/S0040364424020088

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Выбор облицовочных тугоплавких материалов для токамаков термоядерных реакторов, которые необходимы для удержания в вакуумной камере плазменного шнура магнитными полями для обеспечения условий, требуемых для протекания управляемого термоядерного синтеза, т.е. способных выдерживать повышенные температуры и мощные излучения, является одной из важных проблем для успешного развития термоядерной энергетики. Изготовленные из нержавеющих сталей, вольфрама, молибдена или сплавов тугоплавких металлов облицовочные защитные пластины первых стенок ядерных энергетических установок (ЯЭУ), непосредственно обращенные к плазме, без дополнительной защиты не позволяют с достаточной надежностью обеспечить условия, необходимые для их эксплуатации. Альтернативой твердым пластинам оказалась практическая реализация концепции об использовании жидкого металла в виде непрерывно текущей пленки по поверхностям, которая обладает, в отличие от твердых покрытий, самовосстанавливающимися свойствами. В связи с этим смачиваемость поверхностей тугоплавких металлов и реакторных сталей жидкими сплавами лития с оловом в настоящее время вызывает повышенный интерес, поскольку они обладают удачным набором физико-химических свойств, что делает их привлекательными для использования в качестве жидкометаллического компонента капиллярно-пористых систем ядерных энергетических установок, тепловых труб и т.д. [1–8].

Действительно, по сравнению с чистым жидким литием, с которого и началась реализация идеи использования жидких металлов при проектировании внутрикамерных компонентов токамаков, сплавы системы Li-Sn характеризуются более низкими давлениями пара (на несколько порядков ниже, чем у чистого лития) [9, 10]. Это может позволить повысить максимально допустимую температуру при эксплуатации сплавов Li-Sn в термоядерных реакторах в условиях воздействия удерживаемой в них плазмы. Сплав с содержанием около 15-20 ат. % лития в олове имеет примерно такую же химическую активность, что и известный пожаробезопасный теплоноситель Pb-17Li-немаловажный фактор в пользу возможного выбора сплавов системы Sn-Li для ЯЭУ. Так. сплавы системы Sn-Li могут стать альтернативой чистому литию, хотя существуют обстоятельства, требующие дополнительных исследований этих сплавов. Одной из таких проблем является агрессивность жидкого олова и его литийсодержащих сплавов при применении в области высоких температур, поскольку они начинают реагировать с нержавеющими сталями с образованием различных интерметаллидов и инициируют эрозию поверхностей защитных пластин ЯЭУ, приводящую к необходимости периодической (примерно через каждые два года) замены их на новые [11–14]. В частности, согласно [11], коррозия аустенитной стали SUS316 (Fe-18Cr-12Ni-2Mo) в чистом олове и сплаве SnLi<sub>20</sub> (при температуре испытания 873 К в течение 750 ч выдержки) приводит к растворению легирующих элементов стали в расплавах и образованию реакционного слоя FeSn, FeSn<sub>2</sub>. Вместе с тем сплавы олова с литием в жилком состоянии изучены намного меньше. чем их чистые компоненты. Особенно это относится к проблемам смачиваемости сплавами олова и лития поверхностей тугоплавких материалов, таких как вольфрам, молибден, реакторные стали и др., для которых должна быть обеспечена надежная равномерная смачиваемость как в статических, так и в динамических условиях проточного течения пленки жидкометаллических расплавов в лимитерах токамаков и первых стенок защитных пластин ЯЭУ. При плохой смачиваемости имеет место проблема формирования жидкой пленки, которая должна течь стабильно и полностью покрывать поверхность защитных пластин [15, 16]. Поэтому на первый план выходит исследование краевых углов смачивания  $\theta$ , которые являются одной из наиболее чувствительных характеристик состояния поверхностей материалов и весьма эффективны при изучении процессов, происходящих на межфазных границах [17-19].

Таким образом, без детального изучения и понимания физикохимии межфазного взаимодействия жидких металлов с поверхностями материалов невозможно успешно использовать литий и его сплавы с оловом в качестве защитного покрытия поверхностей пластин первых стенок ЯЭУ, тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и тепловых труб и т.д.

В данной работе ставится задача изучения температурной зависимости краевых углов смачивания  $\theta(T)$  жидким сплавом олова с литием (Sn + 15 at. % Li) поверхности высоколегированной стали аустенитного класса марки 12X18H9T.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения температурных зависимостей краевых углов смачивания  $\theta(T)$  сплавом  $Sn_{85}Li_{15}$  поверхности стали 12X18H9T проводились на авто-

матизированной экспериментальной установке методом лежащей капли с погрешностью около 1-1.5 угловых градусов в зависимости от абсолютных значений углов  $\theta$  [20, 21].

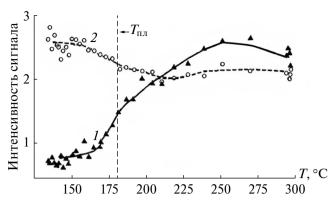
Для приготовления сплава (Sn + 15 ат. % Li) в качестве исходных образцов-компонентов использовались металлы заводских поставок. Олово марки ОВЧ-000 по ГОСТ 860-75 (99.9995% Sn) перед началом экспериментов ввиду его достаточной чистоты подвергался лишь фильтрации при температуре 1300 К в условиях сверхвысокого вакуума. Содержания примесей: мышьяк — 0.0001%, железо — 0.0001%, медь — 0.00001%, сурьма — 0.00005%, цинк — 0.00003%, алюминий — 0.0003%, галлий — 0.00005%, серебро — 0.000005%, золото — 0.00001%, кобальт — 0.00001%, никель — 0.000001%, индий — 0.000001%.

Металлический литий марки ЛЭ-1 (99.9% Li), считающийся достаточно чистым, часто применяется в экспериментах (табл. 1). Однако в соответствии с паспортными данными о примесном составе лития марки ЛЭ-1 в нем содержатся поверхностно-активный (по отношению к литию) натрий, к тому же в наибольшем количестве среди остальных примесей (0.04 мас. % Na), а также еще более активный калий (0.005 мас. % К). Адсорбционная активность примесей натрия и калия приводит к повышению содержания и растворению в литии крайне нежелательных газовых примесей — кислорода, азота, диоксида углерода, а также паров воды и др., хорошо обнаруживаемых современными электронно-спектроскопическими методами анализа [22–25]. Данные примеси способны оказывать существенное влияние на температурные зависимости смачиваемости и другие поверхностные свойства металлов и сплавов, понижая надежность получаемых результатов и искажая их [26–29].

Действительно, согласно [22], процесс сегрегации и выхода кислорода (I) на поверхность лития (2) зависит от температуры и усиливается с ее повышением (рис. 1), в результате чего содержание кислорода на поверхности жидкого лития становится существенно выше, чем в твердом состоянии. Как видно на рис. 1, при повышении температуры до 265°C (533 K) присутствие кислорода на поверхности возрастает в два раза. Положение осложняется тем, что при температурах экспериментов по изучению смачиваемости  $\theta(T)$ , когда литий или его сплавы с оловом ( $Sn_{85}Li_{15}$ ) находятся

**Таблица 1.** Химический состав металлического лития марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75) (массовая доля примесей, %)

Литий	Натрий	Калий	Кальций	Железо	Алюминий	Окись кремния	Азот нитридный	Магний	Марганец
99.9	≤0.04	≤0.005	≤0.03	≤0.005	≤0.003	≤0.01	≤0.05	≤0.02	≤0.001



**Рис. 1.** Температурные зависимости интенсивности сигнала от кислорода (*1*) на поверхности образца Li чистотой 99.9% и от поверхности лития (*2*), полученные методом низкоэнергетической ионно-отражательной спектроскопии (зондирующий пучок He<sup>+</sup> с энергией 500 эВ) [22].

в жидком состоянии (при T = 550-600 K), т.е. выше температуры ликвидуса, содержание кислорода в литии достигает максимальных значений [22].

В связи с этим процедуру очистки образцов лития технической чистоты марки ЛЭ-1 следует признать в настоящее время не только желательным, но и обходимым этапом подготовки к экспериментам по изучению лития и сплавов с его участием. Поэтому с целью получения для настоящих экспериментов образцов лития более высокой чистоты после извлечения из заводской упаковки с зашитной смазкой литий подвергался дополнительной многоступенчатой очистке. Она состоит из принудительной фильтрации через молибденовые микронные сетки, обязательной последующей термической дистилляции лития (через паровую фазу) в условиях сверхвысокого вакуума, по ходу которой очищенный литий (99.98%) "отгоняется" в ампулу из молибдена или вольфрама, в которой он конденсируется. Для получения вакуума используется безмасляный сверхвысоковакуумный откачной пост на базе магнито-разрядных диодных насосов марки НМД-0.16М, позволяющих обеспечивать предельное разрежение порядка  $5 \times 10^{-8}$  Па [30].

Степень эффективности очистки по описанной схеме контролируется по изменению работы выхода электрона (РВЭ) Li заводской марки ЛЭ-1 до и после завершения процедуры очистки. В частности, в сравнении с РВЭ исходного лития технической чистоты (2.35 эВ) она обычно повышается на 15% (до 2.70 эВ) [31—33].

Заключительный этап подготовки образцов к экспериментам - сплавление очищенных компонентов и гомогенизация получаемых сплавов легкоплавкого класса р-металлов с литием и другими щелочными металлами (в том числе и  $Li_{15}Sn_{85}$ ) — является также не простым, так как между компонентами в жидком сплаве могут возникать сильные взаимодействия, приводящие к образованию различных атомных группировок типа кластеров [34, 35]. В таких случаях процесс гомогенизации сплавов иногда занимает время, исчисляемое десятками часов и даже суток [36–38]. В противном случае использование в экспериментах плохо гомогенизированных, не достигших равновесных состояний жидких сплавов может привести к получению ошибочных результатов появлению ложных экстремумов и других аномалий на температурных зависимостях исследуемых физико-химических свойств. Подобные ситуации особенно часто возникают при изучении гистерезисных явлений смачиваемости в зависимости от никлического повышения с последующим понижением температуры и т.п. [26, 39-41].

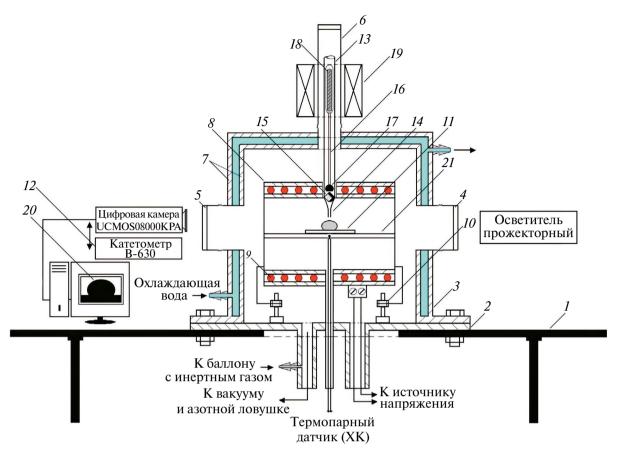
Поверхности подложек из стали 12X18Н9Т (химический состав приводится в табл. 2) шлифовались и полировались по стандартной технологии с использованием паст ГОИ (Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, г. Санкт-Петербург).

Перед измерениями температурных зависимостей краевых углов смачивания  $\theta(T)$  загрузочный бункер и подложки, размещенные и отьюстированные внутри стальной водо-охлаждаемой вакуумной камеры (рис. 2), подвергаются раздельной дегазации при температурах ~1200—1300 K, т.е. превышающие на 100 K ожидаемые максимальные температуры измерений  $\theta(T)$ .

Используемые методика и процедура подготовки исследуемых образцов обеспечивает снятие механических напряжений, которые могли возникнуть в процессе шлифовки и полировки поверхностей подложек. Температура образцов измерялась термопарой ТХА типа К (хромель—алюмель), ЭДС которой фиксировалась электронным вольтметром типа G-1202.010. Постоянство нулевой температуры холодного спая контролировалось с точностью  $0 \pm 0.01$ °C, а температура подложки с каплей расплава — в пределах от  $\pm 0.2$  К в низкотемпературной области измерений и до  $\pm 1$  К при  $T \sim 1000$  К.

Таблица 2. Химический состав нержавеющей стали 12Х18Н9Т

Марка стали	C	Si	Mn	S	Mo	Cr	Ni	Ti	Cu	P	Fe
12X18Н9Т, данная работа	≤0.12	≤0.8	≤2.0	≤0.02	≤0.5	17.0—19.0	8.0-9.5	0.6-0.8	≤0.30	≤0.035	~70
SS 316, [13]	<0.08	<1.0	<2.0	0.03	2.0-3.0	16.0-18.0	12.0-18.0	_	_	0.044	~70



**Рис. 2.** Экспериментальная установка для изучения краевых углов смачивания  $\theta(T)$  поверхностей твердых тел жид-кометаллическими расплавами: I — массивный стол; 2 — стальная плита для вакуумного колпака 3; 4—6 — плоские оптические окна; 7 — водоохлаждаемая "рубашка"; 8 — высокотемпературная печь; 9 — танталовый нагреватель; 10 — регулируемые по высоте стойки-ножки печи; 11 — подложка из стали 12X18H9T; 12 — катетометр B-630 для юстировки подложки; 13 — заправочный бункер; 14 — капилляр; 15 — образец исследуемого сплава  $(Sn_{85}Li_{15})$ ; 16 — шток-затвор; 17 — кончик штока; 18 — металлический стержень в вакуумированной стеклянной "рубашке"; 19 — электромагнит; 20 — видеоизображение исследуемой лежащей капли металлического расплава  $Sn_{85}Li_{15}$ ; 21 — керамическая пластина для размещения стальной подложки и юстировки системы "подложка—капля" [21].

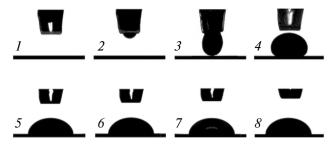
Финишная термовакуумная обработка сплава и подложки перед посадкой капли на подложку 11 проводилась раздельно, непосредственно под колпаком измерительной камеры. После ее завершения жидкий сплав  $Sn_{85}Li_{15}$  через капилляр 14 (диаметром не более 0.5 мм) "выкапывался" по методике [21], и капля приводилась в контакт с поверхностью исследуемой стальной подложки. Видеокадры начального и ряда промежуточных этапов показаны на рис. 3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость краевых углов смачивания  $\theta(T)$  поверхности стали 12X18H9T жидким оловом изучена в интервале от 533 до 923 К. Полученные после математической обработки данные о температурной зависимости краевых углов смачивания графически представлены на рис. 4.

В области температур от 533 до 853 К наблюдается монотонное уменьшение углов смачивания от 120° до 110°, которое происходит по линейному закону. Дальнейшее повышение температуры до 860 К приводит к резкому уменьшению углов смачивания от 100° до 40° и далее — почти до нулевых значений. Таким образом, на температурной зависимости смачиваемости жидким оловом поверхности стали 12Х18Н9Т экспериментально обнаружена пороговая температура, равная около 870 К.

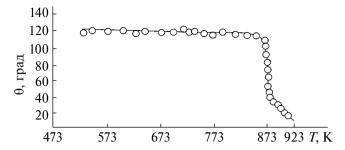
Для объяснения пороговой температуры смачивания на полученной зависимости  $\theta(T)$  можно исходить из того, что взаимное растворение твердых и жидких металлов и фундаментальные процессы коррозионного взаимодействия, протекающие на межфазных границах раздела конструкционных материалов с жидкими металлами, лежат в основе практически всех процессов и определяют их характер, в том числе и смачиваемости [7, 8, 11, 12]. В этих и других работах



**Рис. 3.** Видеокадры "мягкой" посадки капли жидкого сплава  $Sn_{85}Li_{15}$  (*1—4*) на поверхность реакторной стали 12X18Н9Т и ряда промежуточных этапов (*5—8*) ее смачивания [21].

приведены сведения о содержащихся в большинстве марок нержавеющих сталей легирующих элементов, которые в процессе смачивания начинают растворяться в жидком олове при температурах от 600°С (870 К) и выше (табл. 3). Из их совокупного анализа следует, что определенная здесь пороговая температура смачиваемости оловом поверхности стали 12X18H9T фактически совпадает с началом растворимости олова в легирующих элементах стальной подложки.

Поэтому представляется возможным предположить, что пороговая температура смачиваемости связана с началом процесса заметного растворения легирующих элементов стали 12X18H9T в жидком олове. Здесь следует отметить, что приведенные в [12] сведения о том, что углы смачивания θ конструкционных сталей жидким оловом примерно равны 30°—40°, вероятно, требуют дополнительного уточнения (при каких температурах, к каким маркам сталей они относятся, в каких работах они были получены т.п.), поскольку



**Рис. 4.** Температурная зависимость краевого угла смачивания  $\theta(T)$  жидким оловом поверхности стали 12X18H9T.

в [12] не указаны источники информации о  $\theta(T)$ , приведенные в табл. 3.

В литературе обсуждаются возможные причины появления на зависимостях  $\theta(T)$  пороговых температур смачиваемости (не редко также называемых рядом авторов КТС – критическими температурами смачивания). Согласно [11, 42, 43]. пороговая температура смачиваемости связана с присутствием окислов на межфазных границах жидких металлов с поверхностью твердых тел и химическими реакциями с их участием в процессе смачивания, поскольку при невысоких температурах поверхности металлов и реакторных сталей обычно покрыты окисными пленками, не смачиваемыми жидкими металлами. Действительно, в [11, 42, 43] методами сканирующей электронной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии были изучены изменения химического состава, структуры и толщины оксидных пленок при термической обработке поверхности сталей. Оказалось, что на отполированных поверхностях

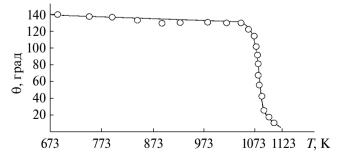
**Таблица 3.** Температурные границы совместимости конструкционных материалов с жидкими металлами и сплавами [12]

Жидкий металл	Конструкционные материалы	Температурный предел совместимости, °C					
	Ферритные и ферро-магнитные стали	800					
	Аустенитные стали	700					
п ∨	Ванадиевые сплавы	900					
Литий	Молибденовые сплавы	1200					
	Вольфрамовые сплавы	1500					
	Угол смачивания $\theta \sim 0^\circ$						
	Растворение большинства конструкционных материалов при смачивании	T > 600°C					
Олово	Сплавы Мо и W совместимы с жидким оловом	T > 1000°C					
	Угол смачивания θ ~30°—40°						
Сплав	Температурный предел совместимости большинства конструкционных матчистого олова	гериалов ниже, чем для					
Li–Sn	Сплавы вольфрама и молибдена совместимы с жидким сплавом LiSn	T > 1000°C					
	Краевой угол смачивания $\theta \sim$ ? (возможно, $<30^\circ$ )						

мартенситной стали с содержанием легирующего элемента хрома 7.5 мас. % оксидные пленки при комнатной температуре имеют толщину 2-3 нм, которые с повышением температуры начинают разрушаться. При этом компонентом стали, определяющим степень стабильности оксидной пленки, оказался оксид хрома, начинающий при 870 К рекомбинировать в вакууме с хромом согласно химической реакции Cr + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 3CrO, т.е. с образованием летучего оксида. Поэтому в области температур 870-920 К на поверхности происходят процессы разрушения оксида хрома, приводящие к уменьшению углов смачивания стали жидким металлом, т.е. к улучшению смачиваемости. Эти результаты были подтверждены также и в специальных экспериментах [44], показавших, что термическая обработка поверхности стали в вакууме ( $10^{-4}$  Па) приводит к утоньшению пленки оксида хрома до 1.2 нм.

По другой версии [43], уменьшение краевого угла при взаимодействии окисленной поверхности нержавеющей стали с оловом объясняется образованием непрерывного слоя интерметаллических соединений FeSn<sub>2</sub> и CrSn<sub>2</sub>, которое возможно путем диффузии реагирующих компонентов через тонкий оксидный слой. К подобному выводу о том, что несмачиваемость поверхностей твердых тел при невысоких температурах обусловлена наличием оксидной пленки на границе раздела "жидкий метал — поверхность твердого тела", пришли несколько ранее авторы фундаментальной работы [45].

Смачиваемость в системе "сталь 12X18Н9Т — расплав Sn + 15 ат. % Li". Измерение температурной зависимости  $\theta(T)$  смачивания поверхности стали 12X18Н9Т жидким сплавом Sn + 15Li осуществлялось в интервале температур от 573 до 1100 К. После начала медленного, а затем быстрого уменьшения краевых углов смачивания  $\theta(T)$  по мере повышения температуры, видеофиксация профиля капли исследуемого сплава продолжалась в непрерывном режиме ускоренной съемки. При этом температура системы "жидкая капля

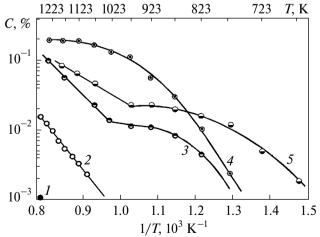


**Рис. 5.** Температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности стали 12X18H9T жидким сплавом Sn+15 ат. % Li.

 $Sn_{85}Li_{15}$  — твердая подложка" оставалась практически постоянной, а процесс быстрого уменьшения угла  $\theta(T)$  продолжался в течение нескольких минут (рис. 5).

Краевой угол смачивания  $\theta$  поверхности стали 12X18H9T расплавом  $Sn_{85}Li_{15}$  в начале измерений (при T=670 K) составил около 140°, а затем в течение первого часа монотонно уменьшался по линейному закону, достигнув значения  $\theta=130^\circ$  при температуре  $\sim 1030$  К. Дальнейшее повышение температуры привело к резкому уменьшению угла смачивания  $\theta$ , которое завершилось смачиванием поверхности стальной подложки 12X18H9T. Таким образом, в системе "сталь 12X18H9T — расплав Sn+15 ат. % Li" обнаружена пороговая температура смачивания, которая составила около 1050 K.

В литературе [12] имеется информация о том, что содержащиеся в большинстве нержавеющих сталей легирующие элементы начинают растворяться в жидком сплаве Sn<sub>85</sub>Li<sub>15</sub> при более низких температурах, чем в чистом олове, табл. 3. Согласно [12, 14], хромоникелевые стали аустенитного класса устойчивы в жидком литии до ~550°C (850 К), а при температурах выше 870 К содержащиеся в конструкционных материалах легирующие элементы начинают растворяться в жидком литии и олове (рис. 6). Это означает, что определенная в данной работе пороговая температура смачиваемости расплавом Sn + 15 at. % Li стали 12Х18Н9Т (около 1050 К) совпадает с началом взаимной растворимости олова и лития с легирующими элементами подложки (табл. 3). Эти результаты подтверждают предположение о том, что пороговая температура смачиваемости в системе "сталь 12X18H9T — расплав Sn + 15 ат. % Li" обусловлена началом процесса растворения легирующих элементов стали 12Х18Н9Т в олове и литии.



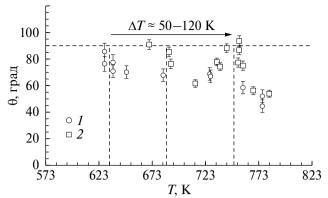
**Рис. 6.** Растворимость компонентов нержавеющей стали X18H10T в литии: I – Fe; 2, 4 – Cr; 3, 5 – Ni; I–3 – литий высокой чистоты; 4, 5 – литий с 0.5% примеси азота [20, 29, 46].

Вместе с тем большой интерес представляет сравнение настоящих результатов с экспериментальными данными о смачиваемости стали 12X18H9T сплавами олова с литием. К сожалению, в литературе удалось обнаружить лишь работу [13], в которой изучалась температурная зависимость  $\theta(T)$  для поверхности стали марки SS 316 жидким сплавом состава  $Sn_{70}Li_{30}$  (рис. 7). Заметим, что составы легирующих элементов в обеих марках сталей практически совпадают (табл. 2).

Как видно на рис. 5 и 7, сравниваемые данные  $\theta(T)$  существенно различаются: в [13] температурный порог смачиваемости оказался равным 630 K, тогда как в данной работе получено значение 1050 K.

При обсуждении причин несовпадения результатов  $\theta(T)$  с данными [13] следует, во-первых, иметь в виду, что химические составы нержавеющих сталей, использованных для изучения здесь (12X18Н9Т) и авторами [13] (SS 316), все-таки немного различаются по содержанию в них основных легирующих элементов: по никелю — на 7% и молибдену — на 2**—**3% (табл. 2). Во-вторых, для объяснения возможных причин расхождения данных следует обратить внимание также на двухфазное состояние капли расплава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> на подложке при "низких" температурах. Действительно, согласно фазовой диаграмме состояния системы литий-олово, температура ликвидуса для сплава состава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> равна 400°C (673 К), тогда как в [13] приводятся данные по краевому углу смачивания при более низких температурах – вплоть до 300°C (рис. 7), т.е. для капли, состоящей из твердого промежуточного соединения LiSn и расплава переменного состава. В-третьих, как отмечается в [13], "загрязнение сплава, по-видимому, сильно повлияло на характеристики смачиваемости материалов, понижая существенно их температуру смачивания".

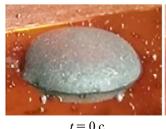
В [13] были проведены анализы современными методами диагностики состава стальных подложек с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов, изучена межфазная граница между подложками и сплавом Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> сканирующей электронной, рентгеновской и 3D-лазер-



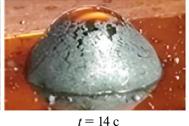
**Рис. 7.** Температурная зависимость смачиваемости жидким сплавом  $Sn_{70}Li_{30}$  поверхности стали 316 SS [13]; горизонтальная штриховая линия — температура начала смачивания, когда  $\theta(T)$  становится меньше  $90^{\circ}$ , вертикальные — соответствующие им температуры для свежего (I) и переплавленного (2) образцов жидкого сплава  $Sn_{70}Li_{30}$ .

ной микроскопии. Они показали, что признаки коррозии, вызванные кластерами литий—хром и интерметаллической смесью железо—олово, появились на нержавеющей стали SS 316 после трехчасового воздействия на нее сплавом  $Sn_{70}Li_{30}$  при температурах около 820 К. Наконец, и это главное, возникают сомнения в степени надежности методики и технологии экспериментов, использованных в [13], поскольку из капли расплава  $Sn_{70}Li_{30}$  произошел внезапный выброс пузырька газа, отчетливо прослеживаемый на видеокадрах, отснятых за первые 15 с после начала экспериментов (рис. 8).

Особое внимание обращает на себя состояние вершины капли расплава  $Sn_{70}Li_{30}$  на девятой и 14-й секундах с начала экспериментов (рис. 8). Видимо, имело место сильное окисление поверхности капли по причинам использования недостаточно очищенной защитной атмосферы в перчаточном боксе, в которой был подготовлен сплав  $Sn_{70}Li_{30}$  в [13], и/или непосредственно в самой измерительной камере, в которой осуществлялись измерения  $\theta(t)$ . Об этом свидетельствует "расступившаяся" толстая пленка оксидов, обнажившая в момент выброса газового пузырька из капли вершинную часть зеркально-чистой поверхности капли [13].









**Рис. 8.** Видеоизображения лежащей на поверхности стали марки 316 SS капли расплава  $Sn_{70}Li_{30}$  в зависимости от времени t при измерениях  $\theta(t)$  [13].

Таким образом, следует строго соблюдать требования о необходимости проведения процедур тщательной очистки лития и его сплавов на всех ее этапах — от подготовки компонентов, их сплавления и гомогенизации, вплоть до окончания измерений углов смачиваемости. Упущения в учете возможных негативных влияний на качество экспериментов станут впоследствии причиной недостаточной надежности получаемых данных о краевых углах смачиваемости [18, 47—50]. В итоге основанные на них выводы исследований  $\theta(T)$  могут оказаться ошибочными.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1. Показано, что исследования смачиваемости жидкими сплавами системы олово—литий поверхностей нержавеющих сталей и тугоплавких металлов находятся на самом начальном этапе.
- 2. В системе "сталь 12X18Н9Т расплав Sn + 15 ат. % Li" обнаружена пороговая температура смачиваемости (1050 K), при которой краевой угол  $\theta(T)$  начинает резко уменьшаться от 130 до 10 угловых градусов.
- 3. По мнению авторов, пороговая температура смачиваемости и ее величина на зависимости  $\theta(T)$  в основном обусловлена началом процессов заметного взаимного растворения и взаимодействия легирующих элементов в стали 12X18Н9Т с компонентами жидкого сплава оловом и литием.
- 4. Несмотря на значительные успехи, достигнутые за двухсотлетнюю историю изучения смачиваемости и адгезионного взаимодействия в системах "поверхность твердого тела смачивающая жидкость", многие проблемы в данной области исследований остаются не до конца решенными. В их числе существует настоятельная необходимость продолжения и интенсификации прецизионных измерений смачиваемости в системах с участием лития, выяснения причин появления пороговых температур смачивания и их обоснования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Красин В.П., Союстова С.И.* Термодинамические параметры сплавов литий—олово, важные с точки зрения их использования в токамаках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 212.
- 2. Weeks J.R. Lead, Bismuth, Tin, and Their Alloys as Nuclear Coolants // Nucl. Eng. Des. 1971. V. 15. P. 363.
- 3. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: Учеб. спр. пособ. / Под ред. Кириллова П.Л. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ИздАт, 2007. 200 с.
- 4. Fütterer M.A., Aiello G., Barbier F., Giancarli L., Poitevin Y., Sardain P., Szczepanski J., Li Puma A., Ruvutuso G., Vella G. On the Use of Tin-Lithium Alloys as

- Breeder Material for Blankets of Fusion Power Plants // J. Nucl. Mater. 2000. V. 283. P. 1375.
- Loureiro J.P.S., Tabares F.L., Fernandes H., Silva C., Gomes R., Alves E., Mateus R., Pereira T., Alves H., Figueiredo H. Behavior of Liquid Li—Sn Alloy as Plasma Facing Material on ISTTOK // Fusion Eng. Des. 2017. V. 117. P. 208.
- 6. *Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов (Обзор) // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов). 2010. Т. 76. № 9. С. 27.
- 7. Vertkov A., Lyublinski I., Zharkov M., Mazzitelli G., Apicella M.L., Iafrati M. Liquid Tin Limiter for FTU Tokamak // Fusion Eng. Design. 2017. V. 117. P. 130.
- 8. *Красин В.П., Союстова С.И.* Термодинамическая оценка стабильности металлических и керамических материалов в бинарном расплаве Sn—20% Li // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 365.
- 9. *Sharafat S., Ghoniem N.* Summary of Thermo-physical Properties of Sn, and Compounds of Sn–H, Sn–O, Sn–C, Sn–Li, and Sn–Si and Comparison of Properties of Sn, Sn–Li, Li, and Pb–Li // APEX Study University of California, Los Angeles. UCLA-UCMEP-00-31 Report, 2000. 57 p.
- 10. Anderl R.A., Jenson D.D., Kessinger G.F. Vaporization Properties of the Sn-25 at. % Li Alloy // J. Nuclear Mater. 2002. V. 307. P. 739.
- 11. *Kondo M., Ishii M., Muroga T.* Corrosion of Steels in Molten Gallium (Ga), Tin (Sn), and Tin Lithium Alloy (Sn–20Li) // Fusion Eng. Design. 2015. V. 98. P. 2003.
- 12. Вертков А.В., Люблинский И.Е. Опыт разработки жидкометаллических элементов, обращенных к плазме стационарного токамака (Обзор) // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2017. Т. 40. № 3. С. 5.
- De Castro A., Moynihan C., Stemmley S., Szott M., Andruczyk D., Ruzic D.N. Exploration of Sn70Li30 Alloy as Possible Material for Flowing Liquid Metal Plasma Facing Components // Nucl. Mater. Energy. 2020. V. 25. P. 100829.
- 14. *Tazhibayeva I., Ponkratov Y., Lyublinsky I., Gordien-ko Y., Vertkov A., Tulubayev Y., Orazgaliyev N.* Study of Liquid Tin—Lithium Alloy Interaction with Structural Materials of Fusion Reactor at High Temperatures // Nucl. Mater. Energy. 2022. V. 30. P. 101.
- 15. *Meng X., Zuo G., Sun Zh., Xu W., Huang M., Xu Ch., Qian Y., Hu W., Hu J.S., Deng H.Q.* Совместимость молибдена, вольфрама и нержавеющей стали 304 с жидким литием в высоком вакууме // Физика плазмы. 2018. Т. 44. № 7. С. 579.
- 16. Yang J.C., Qi T.Y., Liu B.Q., Ni M.J. Experimental Study on Liquid Metal Film Flows Related with Nuclear Fusion Engineering // 5th Int. Symp. Liquid Metals for Fusion. Moscow, Russia. September, 2017. P. 57.
- 17. Drelich J.W., Boinovich L., Chibowski E., Volpe C.D., Hołysz L., Marmur A., Siboni S. Contact Angles: History of over 200 Years of Open Questions // Surface Innovations. 2019. V. 8. № 1–2. P. 3.
- 18. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
- 19. Емельяненко А.М. Смачиваемость межфазных границ как индикатор их свойств и состояния //

- Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 453.
- Yin F., Su X., Li Z., Wang J. Thermodynamic Assessment of the Li–Sn (Lithium–Tin) System // J. Alloys Compounds. 2005. V. 393(1). P. 105.
- 21. Алчасиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А., Кясова О.Х., Таова Т.М., Бесланеева З.О., Хоконов Х.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел // Изв. РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 5. С. 703.
- 22. Bastasz R., Whaley J.A. Surface Composition of Liquid Metals and Alloys // Fusion Eng. Design. 2004. V. 72. № 1–3. P. 111.
- 23. Furukawa T., Hirakawa Ya., Kondo H., Kanemura T., Wakai Ei. Chemical Reaction of Lithium with Room Temperature Atmosphere of Various Humidities // Fusion Eng. Design. 2015. V. 98. P. 2138.
- 24. *Ашхотов О.Г., Магкоев Т.Т., Ашхотова И.Б.* Исследование влияния облучения ионами азота на состояние поверхности лития // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. Вып. 3. С. 513.
- Ricci E., Novacovich R., Ratto M., Arato E. Surface Properties of Molten Metal – Oxygen Systems: Theoretical Tools // Transactions JWRI, Osaka: Osaka University, 2001. V. 30. Spec. Iss. P. 179.
- 26. *Каплун А.Б.* О причинах аномалий физических свойств металлических расплавов. // Изв. вузов: Черная металлургия. 1985. № 7. С. 30.
- 27. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
- 28. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А.М. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов. Нальчик: КБГУ, 2004. 58 с.
- 29. Люблинский И.Е., Вертков А.В., Евтихин В.А. Физико-химические основы использования лития в жидкометаллических системах термоядерного реактора // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2007. № 4. С. 13.
- Алчагиров Б.Б., Гонов С.Ж., Дадашев Р.Х., Калажоков Х.Х., Дышекова Ф.Ф. Получение и измерение вакуума. Грозный—Нальчик: Изд-во ЧГУ, 2015. 127 с.
- 31. *Ибрагимов Х.И.*, *Корольков В.А.* Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях расплавов и твердых фаз на металлической основе. М.: Металлургия, 1995. 272 с.
- 32. Алчагиров Б.Б., Шнитко Г.Н., Архестов Р.Х., Куршев О.И. Температурная зависимость РВЭ лития // Физика и технология поверхности. Нальчик: КБГУ, 1990. С. 117.
- Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Дышекова Ф.Ф., Архестов Р.Х. Работа выхода электрона лития. Состояние исследований // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 135.
- 34. *Прохоренко С.В.* Структура и физические свойства околоэвтектических литиевых расплавов. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Львов: ЛГУ им. И. Франко, 1996. 18 с.

- 35. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение // Тезисы докл. XV конф., Нижний Новгород, 26—29 мая 2015 / Под ред. Чурбанова М.Ф. Н. Новгород, 2015. 208 с.
- 36. *Чунтонов К.А., Орлов А.Н.* Методические аспекты смешения сплавов, содержащих щелочные металлы // Высокочистые вещества. 1989. № 2. С. 100.
- Natesan K., Ruther W.E. Fabrication and Properties of a Tin–Lithium Alloy // J. Nuclear Mater. 2002. V. 307. P. 743
- 38. Ампульное устройство для получения образцов сплава олово—литий. KZ. (Казахстан). № 6918 (G01N1/31 (2006.01), G01N1/38 (2006.01)). Бюллетень № 9, 04.03.2022.
- 39. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. М.: ИКЦ Академкнига, 2002. 469 с.
- 40. *Третьякова Е.Е.* Поверхностное натяжение микронеоднородных расплавов // Физические свойства металлов и сплавов. Межвуз. сб. Екатеринбург: УПИ, 1991. Вып. 7. С. 99.
- 41. *Сумм Б.Д*. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 7. С. 98.
- 42. Protsenko P., Terlain A., Jeymond M., Eustathopoulos N. Wetting of Fe-7.5% Cr Steel by Molten Pb and Pb-17Li // J. Nuclear Mater. 2002. V. 307. P. 1396.
- 43. *Prozenko P., Terlain A., Traskine V., Eustathopoulos N.* The Role of Intermetallics in Wetting in Metallic Systems // Scr. Mater. 2001. V. 45. P. 1439.
- 44. *Проценко П.В.* Смачивание поверхности и границ зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2002. 24 с.
- 45. *Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B.* Wettability at High Temperatures // Pergamon Materials Series. Oxford: Elsevier, 1999. P. 187.
- 46. *Pashechko M., Vasyliv C.* Solubility of Metals in Low-melting Melts // Zeitschrifi für Metallkunde. 1997. Bd. 88. Hf 6. S. 484.
- Jeppson D.W., Ballif J.L., Yuan W.W., Chou B.E. Lithium Literature Review: Lithium's Properties and Interactions. Hanford Engineering Development Lab., 1978. 116 p.
- Progress in Surface Membrane Science / Eds. Cadenhead D.A., Danielli J.F. V. 14. N.Y.: Acad. Press, 1981.
   P 353
- 49. Найдич Ю.В., Журавлев В.С. О методике определения степени смачивания твердых тел металлическими расплавами // Адгезия расплавов: сб. науч. тр. / Под ред. Еременко В.Н., Найдич Ю.В. Киев: Наукова думка, 1974. С. 32.
- 50. Heib F. Statistische Kontaktwinkelanalysen mit der High-precision Drop Shape Analysis (HPDSA): Grundlegende Prinzipien und Anwendungen. Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich. Saarbrücken, 2016. 240 s.

УЛК 532.614

## УГЛЫ СМАЧИВАНИЯ ОКСИДА ИТТРИЯ И НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ЖИДКИМИ СПЛАВАМИ НИКЕЛЬ—МЕТАЛЛ, НИКЕЛЬ—ХРОМ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

© 2024 г. М. П. Дохов<sup>1</sup>, Э. Х. Шериева<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Россия <sup>2</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия \*E-mail: teuva.ella@mail.ru

> Поступила в редакцию 18.01.2024 г. После доработки 18.01.2024 г Принята к публикации 14.02.2024 г.

В статье по известным экспериментальным значениям краевых углов и поверхностной энергии жидких сплавов никеля с железом, хромом, ниобием на границе с твердым оксидом иттрия и сплавов никеля с хромом на границе с нитридом циркония вычислены поверхностные и межфазные энергии систем при определенных концентрациях компонентов.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020099

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Поверхностные и межфазные явления играют важную роль во многих технологических процессах. Результаты исследования поверхностных и межфазных явлений широко используются в металлургическом и металлокерамическом произволствах.

Фототермоэлектронная эмиссия, износ материалов, трение, сверление, шлифование, прочность связи между разнородными веществами, устранение дефектов кристаллической решетки зависят от состояния поверхности раздела фаз.

В порошковой металлургии при получении тугоплавких металлических сплавов без данных, например, о краевых углах спекание и пропитку провести невозможно. В литейном деле при производстве высококачественных сталей, их освобождении от пор и неметаллических включений, модификации металлов и сплавов малыми добавками необходимо знать величины межфазных энергий, чтобы можно было управлять этими процессами [1].

Оксид иттрия находит широкое применение в электронике и радиотехнике в качестве катодного материала, геттеров (сплавы иттрия с лантаном, алюминием, цирконием), ферритов—гранатов, люминофоров. Из оксида иттрия изготавливаются катоды для мощных генераторных установок, тигли для плавки тугоплавких металлов (температура плавления оксида иттрия составляет 2710 К, нитрида циркония — 3263 К). Иттрий и его оксиды применяются как катализаторы органических реакций при производстве

нефти. Наряду с другими нитридами, нитрид циркония (соединение азота с цирконием) представляет собой тугоплавкое соединение, которое находит свое применение в качестве высокотемпературного огнеупорного материала. Несмотря на широкое применение оксида иттрия и нитрида циркония в технике и технологии, некоторые их свойства остаются неизученными.

Целью настоящей статьи являются вычисления межфазной энергии оксида иттрия  $(Y_2O_3)$  с некоторыми жидкими сплавами на основе никеля (Ni-Me), а также нитрида циркония (ZrN) при его смачивании сплавами Ni-Cr с определенными концентрациями хрома.

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В [2] были измерены краевые углы  $\Theta$ , образуемые сплавами никеля с добавками железа, хрома, ниобия, и поверхностные натяжения жидких сплавов  $\sigma_{pn}$  (расплав—пар). С использованием первого уравнения Юнга

$$W_A = \sigma_{\rm pn}(1 + \cos\Theta) \tag{1}$$

была вычислена работа адгезии сплавов к оксиду иттрия и нитриду циркония.

Здесь  $W_A$  — работа адгезии жидкости к твердой поверхности,  $\sigma_{pn}$  — поверхностное натяжение жидкости в насыщенном паре,  $\Theta$  — равновесный угол смачивания.

Другие величины, такие как межфазные энергии твердого оксида иттрия и нитрида циркония

на границах со сплавами  $\sigma_{\text{тж}}$  и поверхностные энергии в присутствии жидких сплавов  $\sigma_{\text{тп}}(Y_2O_3)$ ,  $\sigma_{\text{тп}}(ZrN)$ , авторы не могли вычислить или измерить.

Первая из этих двух величин не измеряется, потому что прямого метода ее измерения до настоящего времени не существует, а для второй величины также не было надежного экспериментального метода измерения.

Второе уравнение Юнга содержит четыре величины, из которых только две надежно измеряются в эксперименте:

$$\sigma_{\text{TX}} = \sigma_{\text{TII}} - \sigma_{\text{pII}} \cos\Theta.$$

Уравнений или формул, содержащих только две величины  $\sigma_{p\pi}$  и соѕ $\Theta$ , для расчетов  $\sigma_{т\pi}$  и  $\sigma_{\tau\pi}$  отдельно в то время не было выведено.

В [3] были получены формулы, позволяющие определить  $\sigma_{TM}$  и  $\sigma_{TII}$ .

На основе формул, полученных в [3], была составлена таблица относительных значений величин  $\sigma_{\text{тж}}/\sigma_{\text{рп}}$  и  $\sigma_{\text{тп}}/\sigma_{\text{рп}}$  [4] в зависимости от краевого угла. В настоящей работе эта таблица используется для вычисления  $\sigma_{\text{тж}}$  и  $\sigma_{\text{тп}}$ .

В качестве примера применения таблицы, приведенной в [4], рассчитаем межфазную энергию чистого жидкого никеля на границе с твердым оксидом иттрия  $\sigma_{\text{тж}}$  и поверхностную энергию оксида иттрия на границе с паром никеля  $\sigma_{\text{тп}}$  при температуре 1773 K.

Расчет межфазных характеристик проводится с использованием данных [2] по краевому углу  $\Theta$  и поверхностному натяжению расплава никеля  $\sigma_{\text{рп}}$  (расплав—пар).

Для жидкого никеля и краевого угла авторы [2] приводят величины  $\sigma_{pn} = 1770 \text{ мДж/м}^2 \text{ и } \Theta = 67^\circ$ . По этим надежно измеримым величинам и с помощью таблицы [4] рассчитаны неизмеряемые в эксперименте величины  $\sigma_{rm}$  и трудно измеряемые  $\sigma_{rm}$ .

В таблице [4] краевому углу  $\Theta=67^\circ$  соответствуют  $\sigma_{\text{тж}}/\sigma_{\text{рп}}=0.60538,\ \sigma_{\text{тп}}/\sigma_{\text{рп}}=0.99611.$  Из первого соотношения для  $\sigma_{\text{тж}}(Y_2O_3-\text{Ni})$  имеем  $1770\times0.60538=1072\ \text{мДж/м}^2.$  Аналогично из второго отношения находим  $\sigma_{\text{тп}}(Y_2O_3)=1770\times0.99611=1763\ \text{мДж/м}^2.$  Здесь числа округлены до целых.

По такой же схеме вычислены  $\sigma_{\text{тж}}$  и  $\sigma_{\text{тп}}$  для остальных систем. Результаты приведены в табл. 1, 2.

Сравнивая поверхностное натяжение  $\sigma_{pn}$ , измеренное в [2] при температуре измерения краевого угла  $T=1773~\rm K$ , с поверхностным натяжением, приведенным в [5] в качестве достоверного значения для жидкого никеля при температуре плавления  $T=1726~\rm K$ , можно убедиться, что между этими величинами существует хорошее согласие с точностью около 99%. Однако здесь авторы отдали предпочтение величинам  $\sigma_{pn}$  из [2] для расчетов межфазных величин, так как в [2] в одном эксперименте измерены и  $\sigma_{pn}$ , и  $\Theta$  при одной и той же температуре и приведены величины  $\sigma_{pn}$  сплавов в зависимости от концентрации добавляемых компонентов.

Далее рассчитаны коэффициенты растекания жидких сплавов металлов S по твердым оксиду  $Y_2O_3$  и нитриду циркония Zr N. При расчетах использовались формулы Юнга (1) и Харкинса

**Таблица 1.** Углы смачивания оксида иттрия сплавами Ni—металл, их поверхностные натяжения и вычисленные величины межфазных характеристик при температуре 1773 K

•		*				
Состав сплава, вес. %	Θ, град [2]	σ <sub>рп</sub> , мДж/м², [2]	$W_A$ , мДж/м $^2$ , [2]	$\sigma_{\text{тж}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа	$\sigma_{\text{тп}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа	$W_A$ , мДж/м $^2$ , данная работа
Ni	67	1770	2460	1072	1763	2461
Ni-75.0Fe	98	1780	1530	1504	1257	1533
Ni-14.7Cr	108	1690	1170	1518	996	1168
Ni-5.4Nb	59	1740	2640	920	1816	2636

**Таблица 2.** Углы смачивания нитрида циркония жидкими сплавами никель—хром и расчет их межфазных характеристик при 1773 К

Состав сплава, вес. %	Θ, град, [2]	σ <sub>рп</sub> , мДж/м², [2]	$W_A$ , мДж/м $^2$ , [2]	$\sigma_{\text{тж}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа	$\sigma_{\text{тп}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа	$W_A$ , мДж/м $^2$ , данная работа
Ni	0	1770	3540	0	1770	3540
Ni-5.3Cr	10	1760	3490	98	1831	3493
Ni-10.0Cr	12	1730	3420	123	1815	3422
Ni-14.7Cr	32	1690	3120	430	1863	3123
Ni-23.6Cr	35	1690	3070	481	1865	3074

$$S = W_A - W_C, \tag{2}$$

где  $W_C$  – работа когезии жидкости, равная

$$W_C = 2\sigma_{\rm pn}.$$
 (3)

В качестве примера проведем расчет S системы оксид иттрия—расплав никеля. С этой целью из табл. 1 следует взять значение  $W_A$ . Затем по формуле (3) нужно рассчитать величину  $W_C$  и полученный результат подставить в (2):  $W_C(\mathrm{Ni}) = 2 \times 1770 = 3540 \ \mathrm{MДж/м^2},$   $S = 2461 - 3540 = -1079 \ \mathrm{MДж/m^2}.$ 

По такой же схеме проведены расчеты и для остальных систем. Результаты вычислений S представлены в табл. 3, 4.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Из табл. 1 следует, что чистый никель частично смачивает поверхность оксида иттрия. Добавка к никелю небольшого количества ниобия немного уменьшает краевой угол по сравнению с чистым никелем. Добавка железа к никелю в количестве 75% приводит к частичному несмачиванию сплавом поверхности  $Y_2O_3$ . Добавка же хрома к никелю увеличивает краевой угол до  $108^\circ$ , что увеличивает  $\sigma_{\text{тм}}$  и уменьшает  $\sigma_{\text{тп}}$ .

В связи с тем, что краевые углы  $\Theta$  и поверхностные энергии расплавов в [2] измерены при одной и той же температуре, в этой статье температурный фактор автоматически учитывается. Некоторые исследователи при расчетах  $\sigma_{\text{тж}}$  на границе твердое тело—расплав получают отрицательные значения, что не является корректным с точки зрения положений термодинамики межфазных явлений [6]. Другие утверждают, что при  $\Theta = 0^{\circ}$  выполняется условие  $\sigma_{\text{тп}} > \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{pn}}$ . Это также невозможно [7], потому как противоречит условию существования треугольника Неймана [8].

Чистый никель полностью смачивает поверхность нитрида циркония. Добавка к никелю хрома до 10 вес. % увеличивает краевой угол

**Таблица 3.** Вычисленные значения  $W_A$ ,  $W_C$  и S для оксида иттрия со сплавами Ni—металл при 1773 K в сравнении с данными [2]

Состав	$W_A$ ,	W.	$S$ , мДж/м $^2$		
сплава, вес. %	мДж/м <sup>2</sup> , [2]	$W_C$ , мДж/м <sup>2</sup>	данная работа	[2]	
Ni	2461	3540	-1079	-1080	
Ni-75.0Fe	1533	3560	-2027	-2030	
Ni-14.7Cr	1168	3380	-2212	-2210	
Ni-5.4Nb	2636	3480	-844	-840	

до 10°. Дальнейший рост концентрации хрома в никеле еще больше увеличивает краевой угол, и при достижении концентрации хрома в никеле 23.6 вес. % краевой угол становится равным 35°.

Как и следовало ожидать при  $\Theta=0^\circ$ , межфазная энергия становится равной нулю. Все остальные значения  $\sigma_{\text{тж}}$  в системе ZrN(Ni—Cr) меньше, чем  $\sigma_{\text{тп}}$ , так как все углы смачивания меньше 90°, но больше 0°. Поверхностная энергия твердого нитрида циркония максимальна при  $\Theta=35^\circ$  и равна 1865 мДж/м² при температуре измерения  $\Theta$ .

Численное значение межфазной энергии в системе  $Y_2O_3(Ni-Cr)$  достигает максимума при контакте со сплавом Ni-14.7% Cr, когда краевой угол становится равным  $108^\circ$ . При этом поверхностная энергия оксида иттрия достигает минимума. Такое поведение межфазной энергии  $\sigma_{\text{тж}}$  и поверхностной энергии  $\sigma_{\text{тп}}$  соответствует основополагающему определению термодинамики межфазных явлений, а именно, что при  $\Theta > 90^\circ$  межфазная энергия  $\sigma_{\text{тж}} > \sigma_{\text{тп}}$  [9].

В этой связи следует отметить, что в литературе иногда встречается критика второго уравнения Юнга применительно к расчетам межфазных энергий  $\sigma_{\text{тм}}$  и  $\sigma_{\text{тп}}$  с обоснованием, что при высоких температурах не учитывается возможность химического взаимодействия между компонентами твердой и жидкой фаз. В то же время те же исследователи используют первое уравнение Юнга (1) без поправок. Если, например, растворимость твердой фазы невелика, то изменение краевого угла мало и им обычно пренебрегается. Расклинивающее давление не учитывается, так как оно невелико. Размерные эффекты также, как правило, не учитываются и т.д. В [2] не вычислялось S. По данным [2]  $W_A$  и вычисленным здесь значениям  $W_A$  и  $W_C$  рассчитаны все величины S, приведенные в табл. 3, 4. Все значения Sс использованием уравнения (1) и по выражению (2) с большой точностью совпадают. Все величины S являются отрицательными. Максимальное

**Таблица 4.** Вычисленные значения  $W_A$ ,  $W_C$  и S для нитрида циркония со сплавами Ni—Cr при 1773 K в сравнении с данными [2]

Состав	$W_A$ ,	W/	$S$ , мДж/м $^2$		
сплава вес, %	мДж/м <sup>2</sup> , [2]	$W_C$ , мДж/м <sup>2</sup>	данная работа	[2]	
Ni	3540	3540	0	0	
Ni-5.3Cr	3493	3520	-27	-30	
Ni-10.0Cr	3422	3460	-38	-40	
Ni-14.7Cr	3123	3380	-257	-260	
Ni-23.6Cr	3074	3380	-306	-310	

значение S достигается при  $\Theta=0^\circ$ , когда  $S_{\max}=0$ , т.е. отсюда следует, что коэффициент растекания не может быть положительной величиной, вопреки некоторым сообщениям [8]. Коэффициент растекания S характеризует интенсивность растекания жидкости по поверхности твердого тела, поэтому он является одним из важных термодинамических параметров системы.

Расчеты в данной работе с использованием угла смачивания  $\Theta$  жидкого никеля на поверхности твердого оксида иттрия при T = 1773 K дали значения  $\sigma_{TH}(Y_2O_3) = 1763$  и  $\sigma_{TM}(Y_2O_3-N_i) = 1072$  мДж/м².

Эти результаты удовлетворяют также основополагающим условиям термодинамики межфазных явлений, а именно, что  $\sigma_{\text{тп}} > \sigma_{\text{рп}} > \sigma_{\text{тж}}$  при  $\Theta < 90^{\circ}$ , точнее данное неравенство выполняется от  $\Theta = 0^{\circ}$  до  $90^{\circ}$  включительно. В последнем случае  $\sigma_{\text{тп}} = \sigma_{\text{тж}}$ .

В работе [10] проводились рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы системы  $Y_2O_3$ —Сг в вакууме при температурах 1373, 1523 и 1673 К. В результате своих исследований авторы пришли к заключению, что при всех изученных температурах образования новых фаз не обнаружено. Следовательно, можно предположить, что острые краевые углы  $\Theta$  в системах Ni—Ме с оксидом  $Y_2O_3$  обусловлены тем обстоятельством, что величина  $\sigma_{\text{тп}}$  оксида иттрия должна быть больше либо равна  $\sigma_{\text{pn}}$ соѕ  $\Theta$ .

Подтверждением вышеприведенного предположения может также служить высказанное авторами [11] мнение, согласно которому термодинамическая стабильность  $Y_2O_3$  выше, а давление продуктов диссоциаций ниже, чем  $Al_2O_3$ , что предполагает высокую инертность оксида иттрия, поэтому его широко применяют в качестве дисперсноупрочняющей добавки к металлам, в том числе к наиболее тугоплавким [12].

В [13] отмечается, что железо не смачивает, не расплавляет и не растворяет оксидные огнеупоры, так что железо не вытесняет катион тугоплавкого оксида. Большая термодинамическая прочность оксидов не дает оснований считать, что при контакте расплав—железотугоплавкий оксид проходят химические реакции. В жидких сплавах (табл. 1) с оксидом иттрия при температуре измерения  $\Theta$  не следует ожидать химического взаимодействия, поэтому в данных системах выполняются оба уравнения Юнга.

Некоторые исследователи для определения межфазной энергии  $\sigma_{\text{тж}}$  с помощью уравнения Юнга использовали величину поверхностной энергии твердого тела  $\sigma_{\text{тп}}$ , измеренную в отсутствие расплава и его пара. Затем, прибавляя данную величину  $\sigma_{\text{тп}}$  к произведению  $\sigma_{\text{рп}}\text{cos}\Theta$ , они получали нужное значение величины межфазной энергии  $\sigma_{\text{тж}}$  при  $\Theta > 90^{\circ}$  [14].

Отметим, что такая процедура расчета межфазных характеристик, по-видимому, некорректна, так как все параметры трехфазной системы взаимозависимы, поэтому их необходимо определять, когда все три фазы одновременно сосуществуют в равновесии [15]. Следовательно, температура начала химического взаимодействия  $Y_2O_3$  со сплавами, представленными в табл. 1, будет выше температур измерения краевых углов  $\Theta$ .

K сожалению, физико-химические свойства  $Y_2O_3$  недостаточно изучены. В частности, полученные расчетные данные  $\sigma_{\text{тп}}(Y_2O_3)$  не удалось сравнить с экспериментальным значением этой величины из-за отсутствия последней.

Что касается  $\sigma_{\text{тп}}(ZrN)$ , то в [11] приведены два значения  $\sigma_{\text{тп}}(ZrN)$ :  $\sigma_{\text{тп}}(100) = 3140$ ,  $\sigma_{\text{тп}}(111) = 2180$  мДж/м². В результате простого осреднения авторы получили  $\sigma_{\text{тп}}(ZrN) = 2635$  вместо 2660 мДж/м².

Авторы [11] также отмечают, что растворения никеля в ZrN не происходит и химической реакции нет при 1773 К. Следовательно, можно считать, что в системе ZrN—Ni уравнение Юнга выполняется в чистом виде.

Поскольку растворение и химическая реакция в системах отсутствуют, единственным источником уменьшения краевого угла является поверхностная энергия твердого нитрида циркония, которая должна быть много больше, чем поверхностная энергия расплавленного никеля, т.е.  $\sigma_{\text{тп}}(ZrN) \gg \sigma_{\text{рп}}(Ni)$ , что имеет место в данной системе.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Впервые проведены расчеты межфазных энергий сплавов на основе никеля при смачивании ими оксида иттрия и нитрида циркония при определенных концентрациях компонентов: железа, хрома, ниобия.

Показано, что при остром краевом угле межфазная энергия меньше поверхностной энергии твердого оксида иттрия и нитрида циркония.

При  $\Theta > 90^{\circ}$ , наоборот, поверхностная энергия твердых оксида иттрия и нитрида циркония меньше, чем межфазная энергия границы твердый оксид—жидкий сплав.

Вычислены коэффициенты растекания металлических сплавов по поверхностям твердых  $Y_2O_3$  и ZrN. Все величины S отрицательны по знаку, что соответствует основным положениям термодинамики межфазных явлений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. Федорченко И.М. Киев: Гл. ред. Укр. сов. энц., 1977. Т. 1, 2.

- 2. Новожонова В.А., Иксанов Б.А., Минаев Ю.А., Фамкулин О.Х. Смачивание тугоплавких соединений жаропрочными литейными сплавами // Совместимость и адгезионное взаимодействие расплавов с металлами. Киев: ИПМ, 1978. С. 59.
- 3. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии некоторых органических соединений на границе раздела монокристалл—расплав // ЖФХ. 1981. Т. 55. № 5. С. 1324.
- 4. Дохов М.П. Изменение межфазных энергий твердое тело—расплав и твердое тело—пар в зависимости от краевого угла. М., 1985. 12 с. Деп. в ВИНИТИ. 14.10.85. № 7917-85.
- 5. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Тр. Междун. и междисц. симп. "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы". Нальчик—Туапсе, 2018. Вып. 8. С. 5.
- 6. *Маурах М.А.*, *Митин Б.С.* Жидкие тугоплавкие окислы. М.: Металлургия, 1979. 288 с.
- 7. *Костиков В.И., Митин Б.С.* О движущей силе процесса растекания жидкой фазы по твердой в условиях, осложненных интенсивным химическим

- взаимодействием // Высокотемпературные материалы. М.: Металлургия, 1968. № 49. С. 114.
- 8. *Роулинсон Дж.*, *Уидом Б*. Молекулярная теория капиллярности: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 376 с.
- 9. *Найдич Ю.В.* Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
- 10. Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Гутнова Л.Б., Фомина Г.А. Рентгеноструктурное исследование взаимодействия окиси иттрия с хромом и вольфрамом // Порошковая металлургия. 1979. № 11. С. 75.
- 11. *Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С.* Керметы. Киев: Наукова думка, 1985. 272 с.
- 12. *Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В.* Металловедение вольфрама. М.: Металлургия, 1979. 224 с.
- 13. *Стрелов К.К.* Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 1982. 208 с.
- 14. Еременко В.Н., Ниженко Н.И., Склеренко Л.И. Поверхностные свойства хромоникелевых расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд-во, 1965. С. 297.
- 15. *Дохов М.П.* Смачивание твердых тугоплавких металлов жидкими оксидами и расчет их межфазных характеристик // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 787.

#### 

УЛК 536.423

#### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В УСЛОВИЯХ БЫСТРОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

© 2024 г. В. Е. Виноградов\*, П. А. Павлов

ГБУН Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия \*E-mail: vinve@mail.ru
Поступила в редакцию 01.08.2023 г.
После доработки 26.10.2023 г.
Принята к публикации 04.12.2023 г.

В результате исследования дегазации на электроде при протекании импульса тока через электролит выделены режимы, когда газообразные продукты электролиза появляются взрывообразно. Кинетика дегазации исследована по возмущению электрического сопротивления между электродами. Экспериментальные результаты обобщены с применением теории электрокапиллярности и теории флуктуационного зародышеобразования газовой фазы.

#### **DOI:** 10.31857/S0040364424020109

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Проблемы получения кислорода и водорода путем электролиза активно обсуждаются в литературе [1, 2]. В частности, рассматриваются возможности использования импульсного электролиза [3]. В условиях быстрого увеличения тока на поверхности электродов создается высокая концентрация ионов и газовых продуктов электролиза. В результате этого при определенных плотностях тока возможно взрывное вскипание электролита.

Ранее [4] исследовалось вскипание электролита на плоской поверхности анода из нержавеющей стали путем создания импульсов напряжения между катодом и анодом длительностью 10-1000 мкс и амплитудой до 300 В. Вскипание электролита регистрировалось по скачку напряжения между электродами и синхронизированному с ним фотографированию поверхности анода при импульсной подсветке. Предельное пересыщение раствора кислородом, регистрируемое в этих экспериментах, не превышало 10. Оценки предельного пересыщения в рамках теории гомогенного зародышеобразования [5] показывают величину на уровне 1000. Очевидно, в работе [4] имело место гетерогенное образование газовых пузырьков.

В работах [6, 7] исследовалось образование микропузырьков водорода и кислорода в водных растворах  $N_2SO_4$ , NaCl и KI при пропускании тока частотой от 10 до 100 к $\Gamma$ ц. В качестве анода и катода использовались плоские электроды шириной 20 мкм, напыленные на стекло. Расстояние между закругленными торцами электродов составляло  $\sim 20$  мкм. Плотность тока достигала  $6 \times 10^6$   $A/m^2$ . Процесс образования микропузырьков регистрировался путем микрофотографирования элек-

тродов. На основе анализа времени появления пузырьков на электроде и плотности тока оценивались степень пересыщения электролита водородом и кислородом. Для водорода она составила ~2700, для кислорода ~1200. Сделан вывод о гомогенном зародышеобразовании пузырьков газа в проведенных экспериментах. Отмечаются сложности с расчетом плотности тока в месте образования микропузырьков из-за формы электродов, их взаимного расположения и точного определения времени появления микропузырьков.

Целью данной работы является экспериментальное исследование дегазации раствора КОН в воде на поверхности тонкой платиновой проволочки и тестирование двух моделей взрывной дегазации в рамках теории гомогенной нуклеации и теории электрокапиллярности.

#### МОДЕЛИ ВЗРЫВНОЙ ДЕГАЗАЦИИ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

Рассматриваются две основные причины взрывной дегазации электролита.

Первая — пересыщение приэлектродной области раствора газообразными продуктами электролиза. Равновесное давление газа в газонасыщенном растворе вблизи электрода в зависимости от концентрации c(x,t) определяется законом Генри [8]

$$p_S(x,t) \approx \mathrm{H}c(x,t).$$
 (1)

Здесь H — константа Генри, которая слабо зависит от давления; x — расстояние от электрода; t — время насыщения жидкости газом (в случае электролиза оно равно времени протекания тока электролиза).

Согласно закону Фарадея, плотность потока легкокипящего продукта электролиза в момент времени t можно рассчитать по формуле [9]

$$j(t) = \left(\frac{I(t)}{FS}\right)\frac{\mu}{n},$$

где I(t) — сила электрического тока; S — площадь электрода; F — постоянная Фарадея;  $\mu$  — молекулярный вес газа; n — количество электронов, задействованных в реакции; t — здесь и далее по тексту время протекания тока электролиза.

Концентрация газа на поверхности электрода определяется уравнением диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t}c(t,x) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}c(t,x) \tag{2}$$

с граничными условиями:

$$D\frac{\partial c(t,x)}{\partial x}\bigg|_{x=0} = -j(t); \quad c(t,\infty) = 0, \quad c(0,x) = 0.$$

Решение уравнения (2) для поверхности электрода имеет вид [10]

$$c(0,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_{0}^{t} \frac{j(t-\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau.$$

Ключевым для решения задачи оказывается предположение о флуктуационном рождении пузырьков в быстрых процессах.

Удельная объемная частота зародышеобразования применительно к метастабильному электролиту получается равной

$$J(x,t) = Nc(x,t)B\exp\left(-\frac{W_K}{kT}\right).$$
 (3)

Здесь N — число молекул в единице объема электролита; B — кинетический коэффициент, определяющий скорость роста околокритического пузырька; k — постоянная Больцмана; T — температура эксперимента;  $W_K$  — работа образования критического пузырька

$$W_K = \frac{4}{3}\pi\sigma r_K^2,\tag{4}$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $r_K$  — радиус критического пузырька [5, 11]:

$$r_K = \frac{2\sigma}{(p_s(x,t) - p')(1 - \rho'' / \rho')}.$$
 (5)

Здесь p' — давление в жидкости;  $\rho'$ ,  $\rho''$  — соответственно плотности жидкости и пара.

В применяемых ударных режимах вскипания [11], как правило, все пузырьки "сидят" на стенке. Поверхностная удельная частота зародыше-образования Y получается интегрированием

обычно применяемой объемной частоты зародышеобразования J(t) по нормальной к поверхности электрода координате x [12, 13]:

$$Y(t) \equiv \int_{0}^{X} J(x,t) dx.$$

Здесь  $X \leq \infty$  — толщина слоя жидкости над твердой стенкой. Выбор толщины предполагается таким, что все пузыри в этом слое суммарной площадью своих сечений s(t) экранируют диффузионный поток. В результате удельная (на единицу площади электрода) площадь пара  $S_0(t)$ , "экранирующая" поверхность электрода к моменту времени t, получается равной

$$S_0(t) = \int_0^t Y(t')s(t-t')dt',$$

где s(t-t') — площадь, экранируемая паровым пузырьком, возникшим в момент времени t' к моменту времени t; x — нормаль к поверхности электрода. Здесь площадь сухого пятна под одиночным пузырьком, растущим за время t, отождествляется с площадью сечения пузырька. Она рассчитывается по известной теории Рэлея:

$$s(t) = \pi b^2 t^2$$
,  $b^2 = 2(p_S - p')/(3\rho)$ ,  
 $dR/dt = b = \sqrt{2\Delta p/3\rho}$ ,

где b — скорость роста радиуса пузырька R(t) = bt. Здесь, очевидно, не учтено перекрытие пузырьков.

По предложенной модели взаимодействие пузырьков сведено к простому геометрическому объединению сечений полусфер или сфер, причем их форма вне области объединения остается сферической вплоть до момента формирования сплошной паровой полости.

Применительно к поставленной задаче ситуация упрощается из-за кратковременности процесса в режиме ударного кипения [11]. За полный переход жидкость—пар начальное давление электролита  $p_0$  практически не изменяется из-за резкой зависимости частоты зародышеобразования от давления. Поэтому в расчетах полагаем  $p'=p_0$ , кроме того, на начальной стадии роста пузырька допустимо приближенное равенство  $p''=p_S\left(T_0\right)$ .

Следует подчеркнуть, что принятая модель с "сидящими" на стенке пузырями предназначена не только для исследования гетерогенного зародышеобразования.

Если объем перегретой или пересыщенной жидкости сравним или меньше ослабленного пристеночного слоя толщиной с радиус критического

пузырька для данной температуры и давления, то преобладает гетерогенное зародышеобразование. (Под ослабленным пристеночным слоем обычно понимается слой жидкости на твердой поверхности, где возможно уменьшение работы образования критических пузырьков вследствие плохой смачиваемости, шероховатости и т.д.). В настоящих экспериментах ослабленный пристеночный слой имеет толщину, которая, как правило, меньше толщины слоя с гомогенным зародышеобразованием в условиях эксперимента на три порядка. Поэтому предполагается, что в основном наблюдается гомогенное флуктуационное зародышеобразование.

Далее в исследованных процессах изменение температуры и внешнего давления носит второстепенный характер.

В качестве второй причины взрывной дегазации рассмотрим модель разрыва раствора электрическими силами. В данном методе взрывная дегазация раствора электролита вызывается быстрым ростом плотности электрического тока через электролит i(t). При этом резко возрастает концентрация ионов в приэлектродном слое. Число возникающих ионов на единичной поверхности электрода за единицу времени равно  $\zeta(t) = i(t)/q$ , где q — заряд иона. Полагается, что электролит находится в полупространстве  $x \ge 0$ , а тело металлического электрода – в смежном полупространстве  $x \le 0$ . Сам электролит представляется инертным фоном для продуктов электролиза, обеспечивающим для них диффузию в объеме неподвижной жидкости с коэффициентом диффузии D. Внедрение ионов в электролит можно моделировать в форме краевой задачи второго рода для полупространства x > 0 с краевым условием

$$D_e \partial c / \partial x (x = 0) = \zeta(t).$$

Здесь  $D_e$  — коэффициент диффузии ионов. Распределение концентрации ионов в полупространстве x>0 получается из решения краевой задачи второго рода [10] с учетом дрейфа зарядов под действием приложенного электрического поля. При этом плотность потока ионов постулируется равной

$$j_e(x,t) = -D_e \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} + c(x,t)v,$$

где v — средняя скорость движения ионов под действием электрического поля. При постоянной скорости вдоль оси x уравнение для концентрации ионов имеет вид

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial}{\partial x} c(x,t). \tag{6}$$

Решение краевой задачи (6) известно [10]:

$$c(x,t) = \exp\left(-t\frac{v^2}{4D_e} - x\frac{v}{2D_e}\right)c^*(x,t),$$

$$c^*(x,t) = \frac{2(\zeta t)}{\sqrt{\pi D_e t}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D_e t}\right] - \frac{1}{D_e t}(\zeta t)x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}\right).$$
(7)

Решение (7) пригодно для цилиндрической геометрии электрода при условии  $\sqrt{D_e t} \ll R^*$ ,  $R^*$  — радиус поверхности электрода. Концентрация ионов на электроде c(0,t) получается равной

$$c(0,t) = \frac{2i(t)t}{q\sqrt{\pi D_e t}} \exp\left(-t\frac{v^2}{4D_e}\right). \tag{8}$$

Толщина заряженного слоя оценочно равна  $\sqrt{D_e t}$ , а удельный (на единицу площади) заряд слоя составляет  $Q \sim i(t)t$ .

Этот вариант взрывной дегазации объясняется тем, что суммарный заряд ионов в приповерхностном (двойном) слое из-за электростатического взаимодействия растягивает жидкость, уменьшая поверхностное натяжение или ухудшая смачиваемость электрода [14, 15]. В результате уменьшается работа образования критического зародыша пара и, следовательно, повышается частота флуктуационного зародышеобразования.

Поверхностное натяжение  $\sigma$  внутри двойного слоя зависит от удельного заряда двойного слоя Q. Ориентировочно текущее поверхностное натяжение определяется удельным зарядом Q и напряжением на электроде V

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{Q}{2V} (\varphi_0 + V)^2.$$

Эта формула оценочная, поскольку для расчета Vи  $\phi_0$  нет достоверных данных.

Поэтому рассмотрим упрощенный способ учета отталкивающего взаимодействия зарядов. Полупространство  $x \ge 0$  имеет объемную концентрацию зарядов  $c^*(x,t)$ . Взаимодействуют (отталкиваются) заряды по закону Кулона на поверхности x=0 с объемным зарядом  $qc^*(x,t)$  при минимально возможном расстоянии между зарядами порядка радиуса иона.

Рассмотрим пристеночный слой жидкости толщиной  $d_K$ , равной критическому диаметру пузырька. Заряды в этом слое образуют поверхностную плотность зарядов  $qc^*(x,t)d_K$ . Разрыв этого слоя гарантирует вскипание. Кулоновское (расталкивающее) давление между двумя одинаковыми слоями жидкости площадью S и толщиной  $d_K$ , расположенными на среднем расстоянии друг от друга  $d_K$ , равно

$$P_{e} = \frac{K}{\varepsilon} [qc^{*}(x,t)d_{K}]^{2} \left(\frac{1}{d_{K}}\right)^{2} (S \simeq d_{K}^{2}) =$$

$$= \frac{K}{\varepsilon} [qc^{*}(x,t)d_{K}]^{2},$$

$$K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} = 9 \times 10^{9} \text{ H m}^{2}/\text{K}\pi^{2},$$
(9)

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора электролита.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились на установке (рис. 1) с раствором гидроксида калия (КОН) в воде при мольной концентрации КОН до 3% и температуре 25°С. Погрешность измерения температуры не превышала 1°С.

В результате электролиза на электродах происходят следующие реакции:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$
 (на катоде),  
 $4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2$  (на аноде).

В качестве активного электрода, на котором исследовался процесс вскипания электролита, использовалась платиновая проволочка диаметром 20 или 30 мкм и длиной ~1 см. Выбор платиновой проволочки обусловлен несколькими причинами. Во-первых, тем, что на этих проволочках

Осциллограф

Измеритель тока

Генератор импульсов электролиза

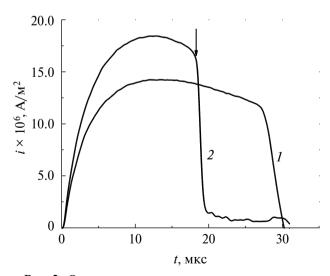
2
3
3

**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — корпус ячейки, 2 — пластина из нержавеющей стали, 3 — платиновая проволочка.

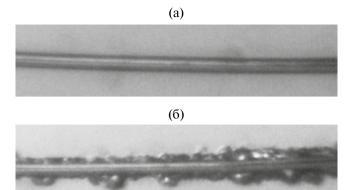
ранее были получены для большого числа жидкостей достижимые перегревы, в пределах погрешности эксперимента совпадающие с расчетами в рамках классической теории нуклеании [5, 11]. Во-вторых, на их поверхности можно получить высокую плотность тока при разумном напряжении на электродах. Второй электрод – пластина из нержавеющей стали шириной 6 мм и длиной 1 см. Пластина помещалась параллельно платиновой проволочке на расстоянии 3-5 мм. Поскольку активный электрод располагался на расстоянии не менее 3 мм от пластины, то различие напряженностей электрического поля на фронтальной и тыльной сторонах проволочки не превышало 1%. Импульсное напряжение между электродами создавалось с помощью генератора одиночных прямоугольных импульсов амплитудой до 90 В и длительностью от 15 до 50 мкс. Плотность тока на платиновом электроде достигала  $10^7 \,\text{A/m}^2$ .

В зависимости от полярности импульса платиновая проволочка могла быть или анодом, или катодом. В процессе экспериментов записывались осциллограммы тока электролиза. Вскипание (разрыв) раствора на электроде регистрировалось по резкому спаду тока при постоянном напряжении на электродах (рис. 2). На рис. 3 показаны фотографии электрода до и после резкого спада тока электролиза.

По осциллограммам рассчитывался суммарный заряд электричества с момента включения тока до разрыва сплошности раствора на поверхности электрода.



**Рис. 2.** Осциллограммы плотности тока на платиновом электроде: I — нет вскипания, 2 — вскипание на электроде; длительность импульса тока — 30 мкс; стрелка — момент разрыва тока в результате вскипания электролита.



**Рис. 3.** Фотографии платинового анода на разных стадиях электролиза: (a) -10 мкс от начала импульса тока, пузырей нет; (б) -22 мкс от начала импульса тока, разрыв электролита на поверхности анода.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

При температуре 25°C проведены эксперименты по взрывному вскипанию слабого раствора (1.5–3.0%) КОН в воде при плотностях тока от  $10^6$  до  $1.5 \times 10^7$  А/м<sup>2</sup> импульсами тока длительностью от 15 до 50 мкс. Погрешность измерения плотности тока не превышала 7%, времени электролиза – 1%. Измерены зависимости тока электролиза на платиновых аноде и катоде от времени. На основе их анализа на участке резкого падения тока вследствие вскипания электролита рассчитаны частоты нуклеации, реализуемые в экспериментах. Полная активная площадь поверхности электрода вследствие дегазации уменьшается на величину сухой площади  $\delta S(t)$ , что приводит к падению плотности тока при заданном начальном токе  $i_0$  на величину

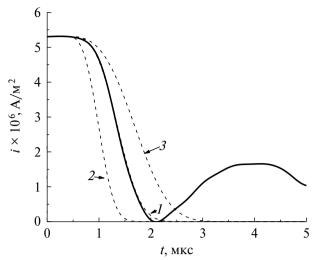
$$\delta i = i_0 \delta S(t) = i_0 \left( 1 - \exp(-S_0(t)) \right). \tag{10}$$

Соответственно, зависимость плотности тока при вскипании электролита имеет вид

$$i(t) = i_0 - \delta i(t). \tag{11}$$

На рис. 4 показаны временные зависимости падения плотности тока на аноде, измеренные в экспериментах и рассчитанные по формулам (8), (10), (11) для нескольких частот зародышеобразования. Аналогичные зависимости для катода показаны на рис. 5.

Реализуемая в экспериментах частота нуклеации составляет  $\sim 10^{21.5}$  м $^{-3}$ с $^{-1}$  для анода и  $\sim 10^{20.5}$  м $^{-3}$ с $^{-1}$  для катода. Разница в реализуемых частотах зародышеобразования на катоде и аноде, вероятно, обусловлена большим вкладом готовых центров нуклеации на катоде вследствие худшей растворимости водорода в воде по сравнению с кислородом.



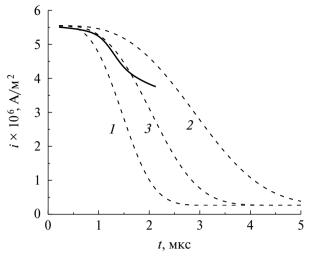
**Рис. 4.** Сигнал вскипания раствора КОН в воде на аноде: сплошная линия — эксперимент, штриховые линии — расчет по формулам (8), (10), (11);  $I-J=10^{21.5}\,\mathrm{m}^{-3}\mathrm{c}^{-1},\,2-10^{22},\,3-10^{21}.$ 

По токовым осциллограммам для разных плотностей тока рассчитаны суммарный заряд Q и концентрации кислорода на аноде и водорода на катоде в момент резкого падения тока электролиза. На рис. 6 показаны результаты для водорода на катоде. Наблюдается практическая независимость концентрации газа от плотности тока в момент взрывного вскипания электролита. Аналогичная картина наблюдалась в том случае, когда проволочка служила анодом и на ней выделялся кислород.

На основании полученных в экспериментах концентраций газов по формуле (1) рассчитаны равновесные давления  $p_S$ , при которых происходит взрывное вскипание электролита. Значения констант Генри для кислорода и водорода в воде взяты из справочника [16].

Рассчитанные из экспериментов давления  $p_S$  кислорода находятся в пределах от 110 до 190 МПа. Соответственно, пересыщение — до 1900. В работе [7] пересыщение для кислорода достигало 1200, для водорода — 2700. Расчет предельной прочности раствора КОН в воде, насыщенной кислородом, по формулам (3)—(5) для частоты нуклеации  $J = 10^{21.5} \,\mathrm{m}^{-3}\mathrm{c}^{-1}$  дает величину 190 МПа. На основании этого можно предположить, что взрывное вскипание электролита на аноде происходит вследствие гомогенной нуклеации, на которую в той или иной степени накладывается вскипание на гетерогенных центрах кипения.

Расчеты для водорода на катоде показывают аномально высокое давление  $p_S \sim 330-370~\mathrm{M\Pi a}$  (пересыщение — до 3700). Это значительно больше того, что предсказывает теория гомогенной нуклеации:  $\sim 185~\mathrm{M\Pi a}$ . Следует отметить, что



**Рис. 5.** Сигнал вскипания раствора КОН в воде на катоде: сплошная линия — эксперимент, штриховые линии — расчет по формулам (8), (10), (11);  $I-J=10^{21}~\mathrm{m}^{-3}\mathrm{c}^{-1}$ ,  $2-10^{20}$ ,  $3-10^{20.5}$ .

соответственное пересыщение 1850 значительно меньше, чем полученное в [7]. Объяснением такого результата может быть ненадежность данных по растворимости и коэффициенту диффузии водорода в воде при высоких давлениях.

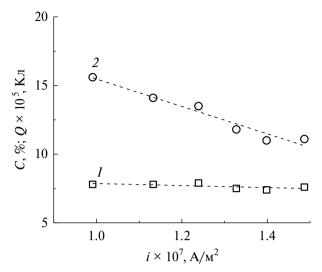
По формулам (8), (9) рассчитаны давления разрыва в результате действия кулоновских сил  $P_e$ . Диэлектрическая проницаемость электролита в формуле (9) в соответствии с данными работ [17, 18] принималась  $\varepsilon = 56$ . Коэффициент диффузии ионов ОН $^-$  в формуле (9)  $D_e$  рассчитан из данных по подвижности ионов в работе [19]. Условный размер  $d_K$  выбирался из совместного решения уравнений (5) и (9), когда в формуле (5) принималось  $p_S = P_e$ .

В результате расчетов на основе экспериментальных измерений плотности тока, при котором происходит взрывное вскипание электролита, для анода получены значения  $P_e$  в интервале от 120 до 200 МПа. Для катода, соответственно,  $P_e = 140-160$  МПа.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взрывное вскипание слабого раствора КОН в воде в результате импульсного электролиза. По токовым осциллограммам в области взрывного вскипания электролита рассчитаны реализованные в экспериментах частоты нуклеации. На основе экспериментальных данных протестированы предложенные модели взрывного вскипания электролита.

Модель вскипания газонасыщенной жидкости хорошо описывает взрывное вскипание электролита на аноде, но дает нереалистичные результаты при обработке экспериментальных данных на



**Рис. 6.** Зависимости концентрации (1) и суммарного заряда (2) от плотности тока электролиза, при котором происходит взрывное вскипание раствора КОН в воде в результате насыщения жидкости водородом на платиновой проволочке диаметром 30 мкм.

катоде. Не исключено, что это связано с ненадежными данными для константы Генри при высоких концентрациях водорода в воде. Кроме того, авторам не удалось найти данных по растворимости газов в слабых растворах электролитов при высоких давлениях. Тем не менее с определенностью можно утверждать, что взрывное вскипание слабых растворов электролитов описывается в рамках классической теории гомогенной нуклеации.

Модель кулоновского разрыва электролита на поверхности электрода дает близкие результаты для вскипания и на аноде, и на катоде. Это обусловлено тем, что при расчетах по кулоновской модели предполагалось взаимодействие только ионов ОН<sup>-</sup>. Однако в расчетах по этой модели присутствует большая неопределенность коэффициента диффузии ионов, который зависит от неопределенности электрического поля в приэлектродном пространстве.

В целом анализ полученных экспериментальных данных по взрывному вскипанию слабого раствора гидроксида калия в воде на основе двух предложенных моделей показал их работоспособность для качественного описания процессов осушения электродов при импульсном электролизе. Для более точных количественных оценок необходимы более надежные данные по растворимости и диффузии газов и ионов в электролите.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Счастливцев А.И., Дуников Д.О., Борзенко В.И., Шматов Д.П. Водородно-кислородные установки для энергетики // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 809.

- 2. *Кашапов Р.Н., Кашапов Л.Н., Кашапов Н.Ф., Чеба-кова В.Ю.* Кинетика двухфазных газожидкостных сред в процессах электролиза // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 869.
- 3. Shimizu N., Hotta S., Sekiya T., Oda O. A Novel Method of Hydrogen Generation by Water Electrolysis Using an Ultra-short-pulse Power Supply // J. Appl. Electrochem. 2006. V. 36. P. 419.
- 4. Усков В.С., Митрофанов С.М., Павлов П.А. Взрывная дегазация электролитов при импульсном электролизе // Метастабильные состояния и фазовые переходы. Вып. 8. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 226.
- 5. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
- 6. Svetovoy V.B., Sanders R.G.P., Lammerink T.S.J., Elwenspoek M.C. Combustion of Hydrogen-oxygen Mixture in Electrochemically Generated Nanobubbles // Phys. Rev. E. 2011. V. 84. P. 035302.
- 7. Svetovoy V.B., Sanders R.G.P., Elwenspoek M.C. Transient Nanobubbles in Short-time Electrolysis // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 184002.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Спр. пособ. Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- 9. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.

- 10. *Карслоу Г., Егер Д*. Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. М.: Наука, 1964. 487 с.
- Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1988.
   244 с.
- 12. *Митрофанов С.М., Павлов П.А.* Геометрические характеристики нестационарного кризиса кипения // ТВТ. 2006. Т. 44. № 5. С. 726.
- 13. *Pavlov P.A*. Thermodynamic Crisis of Boiling // J. Eng. Thermophys. 2007. V. 16. № 3. P. 145.
- 14. *Адамсон А*. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 568 с.
- 15. *Воробьев В.С., Малышенко С.П.* Образование зародышей новой фазы в электрических полях // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. № 4(10). С. 863.
- Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде. Спр. пособ. М.: Недра, 1991. 167 с.
- 17. Лилеев А.С., Логинова Д.В., Лященко А.К. СВЧдиэлектрические свойства водных растворов гидроксида калия // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. № 6. С. 1017.
- 18. *Yizhak M*. Evaluation of the Static Permittivity of Aqueous Electrolytes // J. Solution Chem. 2013. V. 42. P. 2354.
- Сваровская Н.А., Колесников И.М., Винокуров В.А. Электрохимия растворов электролитов. Ч. І. Электропроводность. Учеб. пособ. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2017. 66 с.

УЛК 536.248.2

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КИПЕНИИ НА ПОВЕРХНОСТЯХ С ГИДРОФОБНЫМИ КАВЕРНАМИ

© 2024 г. Е. А. Чиннов<sup>1</sup>, С. Я. Хмель<sup>1</sup>, В. Ю. Владимиров<sup>1, \*</sup>, К. А. Емельяненко<sup>2</sup>, А. М. Емельяненко<sup>2</sup>, Л. Б. Бойнович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия 
<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия 
\*E-mail: victor.lipps@gmail.com

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

Выполнено исследование процесса кипения воды в большом объеме жидкости при атмосферном давлении на поверхностях с кавернами, полученными методом лазерной абляции и гидрофобизированными за счет хемосорбции фторированного метоксисилана из паров при температуре 105°С. Проведен анализ результатов эксперимента, выполнено сравнение с ранее полученными и литературными данными. Исследовано влияние размеров, формы и расположения гидрофобных кавери на интенсивность теплообмена при кипении. Показано, что основным параметром, определяющим интенсивность теплообмена, является удельная плотность гидрофобизированных кавери на поверхности нагрева, или шаг между ними. Форма и размер кавери не оказывают существенного влияния на теплообмен. Удаление гидрофобизатора из кавери приводит к значительному уменьшению интенсивности теплообмена.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020113

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Теплообмен при кипении широко используется для охлаждения различных устройств, так как он позволяет отводить большие тепловые потоки от нагреваемой поверхности при невысоких значениях перегрева относительно температуры, соответствующей насыщенному пару. Поэтому интенсификация теплообмена при кипении является актуальной задачей, решение которой существенно влияет на технический прогресс.

Кипение — сложный процесс, который зависит, в частности, от шероховатости (структуры) и смачиваемости поверхности. В настоящее время продолжается рост количества исследований в области кипения, что связано с развитием новых технологий микро- и наномодификации поверхностей, которые позволяют интенсифицировать теплообмен [1–10]. Микро- и наномодификация включают в себя как микро- и наноструктурирование поверхностей, так и нанесение тонких покрытий (нанопокрытий). Данные подходы изменяют физико-химические свойства поверхности кипения, в том числе смачиваемость.

Формирование микроструктур на поверхности в виде массива каверн является хорошо изученным методом увеличения коэффициента теплоотдачи за счет увеличения центров зародышеобразования, в которых возникают пузырьки пара [1, 11],

и за счет увеличения частоты образования пузырьков [12]. Для воды в условиях насыщения при атмосферном давлении размеры каверн, являющихся активным местом зародышеобразования, лежат в лиапазоне примерно 1–100 мкм [13]. Показано, что коэффициент теплоотдачи увеличивается при увеличении теплового потока и плотности расположения каверн, однако при слишком высокой плотности уменьшается критический тепловой поток. Уменьшение диаметра каверн при высоких тепловых потоках способствует увеличению коэффициента теплоотдачи [14]. Согласно данным [14], при увеличении глубины каверн уменьшается коэффициент теплоотдачи, однако в [15] утверждается, что глубина каверн не оказывает влияния на теплообмен при кипении. В [16] исследовалось влияние геометрической формы каверн (поперечного сечения) на теплообмен при кипении при тепловых потоках менее 28 Вт/см<sup>2</sup>. Показано, что коэффициент теплоотдачи для пентагональных каверн размером 350 мкм и квадратных каверн размером 500 мкм больше коэффициента теплоотдачи для круглых каверн диаметром 500 мкм на 21.1 и 6% соответственно.

Совместное влияние массива каверн и смачиваемости поверхности на интенсификацию теплообмена при кипении в большом объеме исследовалось в [17, 18]. Показано, что

наибольший эффект при больших тепловых потоках достигается для супергидрофильной поверхности с микрокавернами [18], поскольку супергидрофильная поверхность обеспечивает интенсивный перенос жидкости и усиливает испарение микрослоя под образующимся пузырьком. Однако при тепловых потоках менее 20 Вт/см<sup>2</sup> больший коэффициент теплоотдачи получен для супергидрофобной поверхности с микрокавернами, потому что такая поверхность способствует формированию наибольшего количества активных центров зародышеобразования в режиме кипения с изолированными пузырьками.

Если поверхность кипения кремниевая, то для создания массивов каверн на ней обычно используется технология глубокого реактивного ионного травления совместно с фотолитографией. Этот метод позволяет формировать массивы цилиндрических каверн, причем размеры, форма каверн и расстояние между ними выдерживаются с высокой точностью [13, 17]. У метода изготовления каверн с помощью лазерной абляции точность меньше, однако он намного более универсальный. Обычно с использованием этого метода формируются подобные структуры на поверхностях кипения из металла, а также других материалов [16, 18, 19].

Еще один способ интенсификации теплообмена при кипении – это формирование на поверхности кипения областей с разной смачиваемостью. Больший эффект достигается при создании гидрофобных областей (пятен) на гидрофильной поверхности, такие поверхности называются бифильными [5-7, 20]. Известно, что гидрофобность способствует интенсификации кипения при малых тепловых потоках, а гидрофильность при больших тепловых потоках задерживает начало кризиса кипения. Для одновременного использования преимуществ обоих типов поверхностей в процессах кипения было предложено применять бифильные поверхности. В этом случае на поверхности в области гидрофобных пятен образуется большое количество центров парообразования, что обеспечивает быстрое закипание при малых перегревах поверхности нагрева относительно температуры насыщения и высокий коэффициент теплоотдачи. В свою очередь фоновая (окружающая) гидрофильная поверхность между гидрофобными пятнами препятствует коалесценции пузырей и увеличивает критический тепловой поток. Кроме того, происходит разделение потоков жидкости и пара, что облегчает доступ жидкости к поверхности и способствует увеличению критического теплового потока.

Эксперименты на кремниевых, алюминиевых и медных нагревателях показали, что использование бифильных поверхностей приводит к интенсификации теплообмена при кипении в большом

объеме. Причем более перспективными являются поверхности, состоящие из гидрофобных пятен на фоновой (окружающей) гидрофильной поверхности [21-23]. В процессе исследований установлено, что основные определяющие параметры таких поверхностей: размер гидрофобного пятна, шаг между пятнами, число пятен, отношение гидрофобной и полной площадей (отношение суммарной площади гидрофобной поверхности ко всей площади поверхности кипения), контраст смачиваемости гидрофобной и гидрофильной поверхностей. В работах [23, 24] показано, что теплоперенос при кипении зависит от размера и количества гидрофобных точек, шага между ними, но слабо зависит от отношения площадей. Поэтому для существенной интенсификации теплообмена при кипении в большом объеме бифильная поверхность должна содержать большое количество гидрофобных пятен размером 50-100 мкм, но при этом иметь относительно малую суммарную гидрофобную плошадь.

Отметим, что лазерные методы также оказываются перспективными для создания бифильных поверхностей. Эти методы являются лучевыми, причем минимальный диаметр пучка составляет десятки микрон. Поэтому бифильный рисунок для интенсификации теплообмена может быть создан без использования фотолитографии или других методов с применением маски [10]. Этот подход использовался в [22], где осуществлялось лазерное текстурирование определенных участков поверхности для формирования бифильного рисунка.

Дальнейшая интенсификация теплообмена при кипении на бифильной поверхности возможна при ее предварительном микроструктурировании [25-27]. В этом случае синергетический эффект микроструктуры и бифильности или 3D-бифильности дает преимущество перед плоской бифильной поверхностью. В [25, 27] исследовалось влияние на теплообмен при кипении в большом объеме массивов микростолбиков и массивов микроканавок [26], у которых разные части имели разную смачиваемость (например, верхние поверхности гидрофобные, остальные гидрофильные или наоборот). К этим исследованиям также следует отнести работу [18], в которой изучалось влияние массива каверн, созданных методом лазерной абляции, и смачиваемости поверхности на теплообмен при кипении. Однако авторы при гидрофобизации (гидрофилизации) такой поверхности заливали каверны парафином. Поэтому можно предположить, что с большой степенью вероятности смачиваемости поверхности между кавернами и внутри каверн отличаются и заметно. Все эти поверхности кипения являются бифильными микроструктурированными поверхностями. В большинстве случаев интенсивность теплообмена при кипении на таких поверхностях выше, чем на плоских бифильных поверхностях или микроструктурированных поверхностях с однородной смачиваемостью.

Таким образом, можно заключить, что на металлических поверхностях слабо изучено влияние формы каверн малых размеров (50—100 мкм) на интенсификацию теплообмена при кипении особенно в области больших тепловых потоков. Большой интерес представляет изучение процессов кипения для каверн в условиях гетерогенного смачивания (гидрофобные каверны и гидрофильная окружающая поверхность). Также перспективными являются лазерные методы формирования таких бифильных поверхностей.

Целью данной работы является исследование теплообмена при кипении в большом объеме на бифильных медных поверхностях с массивами гидрофобных каверн. Для создания таких поверхностей использовалась оригинальная комбинация технологий с применением метода лазерной абляции. В данной работе использовались каверны разной формы (треугольной, прямоугольной, круглой) с эквивалентным диаметром от 50 до 100 мкм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Основным элементом установки является термостатируемая камера с пятью оптическими окнами для наблюдения за процессами, происходящими в ходе экспериментов. Стенки камеры представляют собой параллельные стальные пластины, между которыми циркулирует жидкость. Камера состоит из трех независимых контуров: коробки с боковыми стенками, верхней стенки (крышки) и нижней стенки (дна). Каждый контур

включает систему соединительных труб и вентилей и соединен с термостатом для поддержания равномерного и постоянного распределения температуры на стенках камеры. Пространственное распределение температуры контролируется термопарами, заведенными в камеру через общий герметичный порт и закрепленными на каждой стенке. Камера заполняется до необходимого уровня рабочей жидкостью через канал подачи жидкости. На дне камеры установлен цилиндрический рабочий участок с медным сердечником, закрепленным специальным прижимным устройством. Термопары, используемые для измерения данных для последующего расчета теплового потока от нагревателя, распределены по сердечнику.

На верхней стенке камеры имеется оребренный трубчатый конденсатор пара. Датчик давления пара и предохранительный клапан также расположены в верхней части камеры. Над верхним оптическим окном размещена дополнительная камера общего вида для визуализации и наблюдения за ходом эксперимента (на рисунке не показана).

Система сбора данных состояла из блока NI-9214 и программного обеспечения. Чувствительность измерения температуры данного устройства составляет 0.1°С. Температура нагревателя, жидкости и окружающей среды измерялась с помощью термопар. Термопары были соединены с холодным спаем (без использования автоматической компенсации холодного спая) для повышения точности. Все термопары установки были откалиброваны индивидуально от 0° до 150° с интервалом 10°. При температурах ниже 100° использовался сухоблочный калибратор КС 100-1, в диапазоне от 100° до 150° — глицериновый термостат "Термекс ВТ-8". В обоих случаях температура контролировалась с помощью

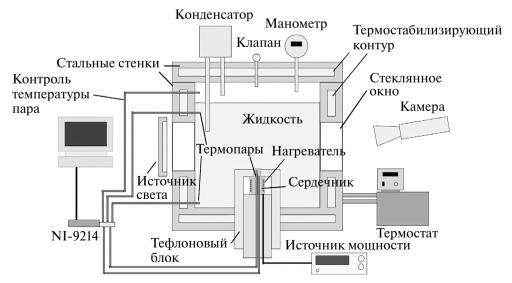


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

измерителя B7-99 с термометрами сопротивления ЭТС-100. Ошибка калибровки составила 0.1°.

В качестве рабочей жидкости использовалась листиллированная, леионизированная, легазированная вода (Milli-Q). Синтез и осаждение нанопокрытий различными методами требует использования нагревателей достаточно малых размеров. которые можно разместить в камерах синтеза и осаждения, быстро монтировать в установку без повреждения микро- и наноструктур на торцевой поверхности нагрева, снимать и регулярно контролировать с помощью электронного микроскопа. Для проведения экспериментов в таких же тщательно контролируемых условиях необходимо изготовить большую серию нагревателей с одинаковыми характеристиками. Сравнение настоящего метода с другими методами, например приклеиванием кремниевых пластин с наноструктурами к нагревателю, показало преимущества используемого подхода. Нагревательный элемент представляет собой цилиндрический медный сердечник с головкой диаметром 5 мм. Поверхность кипения представляет собой плоский верхний торец цилиндра. Кончик сердечника плотно вставлен в отверстие фторопластовой основы и совмещен в одной плоскости с вершиной основы. Источником тепла служит нихромовая проволока, плотно намотанная на стержень сердечника с сопротивлением 4 Ом. Нагревательный элемент тщательно изолирован, чтобы свести к минимуму потери тепла. В качестве теплоизолятора используется стеклоткань, обернутая в несколько слоев вокруг сердцевины нагревательного элемента. Две термопары T1 и T2 устанавливались в пазы на разной глубине медного сердечника для измерения температуры поверхности. Для контроля распределения теплового потока в области сердечника, используемого для намотки нихромового нагревателя, были установлены дополнительные термопары.

Тепловой поток, подводимый к нагревательному элементу, рассчитывался по закону Фурье как

$$q = -k_{\text{Cu}} \frac{T_2 - T_1}{X_1},$$

где q — тепловой поток,  $X_1$  — расстояние между термопарами Т2 и Т1,  $k_{\rm Cu}$  — коэффициент теплопроводности меди.

Характеристики используемых поверхностей

Температура поверхности определялась по уравнению

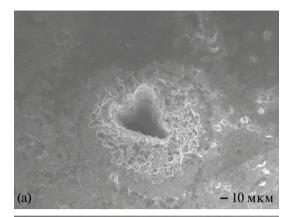
$$T_{w} = T_{1} - q \left( \frac{X_{2}}{k_{Cu}} \right),$$

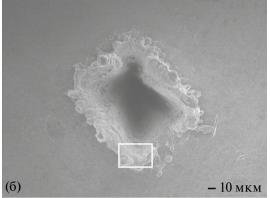
где  $T_w$  — температура испытуемой поверхности,  $X_2$  — расстояние между испытуемой поверхностью и термопарой Т1 [28]. Основным источником погрешности измерений была неточность определения реального теплового потока. Эта неточность связана с погрешностью калибровки термопар Т1 и Т2, погрешностью определения глубины пазов для размещения термопар и неточностью их позиционирования в пазах. Суммарная ошибка позиционирования термопар составила около 0.01 мм. Погрешность измерения оценивалась по известным формулам. Итоговая погрешность измерения температуры не превышала  $0.2^\circ$ . Погрешность определения теплового потока не превышала  $3 \, \mathrm{BT/cm}^2$ .

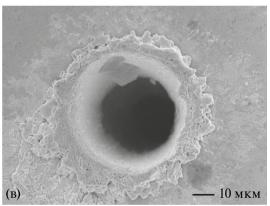
# ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ КИПЕНИЯ

В данной работе использовались медные нагреватели с полированной поверхностью. После полировки подложки очищались в ультразвуковой бане в растворе поверхностно-активных веществ, изопропиловом спирте, дистиллированной воде и высушивались в потоке азота. Затем на поверхности формировались массивы каверн с эквивалентным диаметром примерно 50-110 мкм методом лазерной абляции. Для текстурирования использовался лазерный маркирующий комплекс "Аргент-М" (ООО "ЦЛТ", Россия) с инфракрасным иттербиевым волоконным лазером с длиной волны 1.064 мкм, диаметром сфокусированного пучка 40 мкм и пиковой мощностью до 0.95 мДж в моде ТЕМ<sub>00</sub>. Проводилась однократная или многократная обработка лазером локальных участков поверхности при длительности импульсов 200 нс и частоте импульсов 20 кГц. В результате были сформированы массивы каверн треугольной, прямоугольной, круглой форм (в сечении). Параметры полученных массивов каверн представлены в таблице. На рис. 2 показаны SEM-изображения отдельных каверн

№ поверхности	Форма сечения каверн	Эффективный размер каверн, мм	Расстояния между кавернами (шаг), мм	Количество каверн	Отношение гидрофобной и полной площадей, %
1	треугольник	0.07	0.78	32	2.1
2	прямоугольник	0.1	0.78	32	3.4
3	треугольник	0.11	0.78	32	6.2
4	круг	диаметр — 0.05	0.2	485	5.2







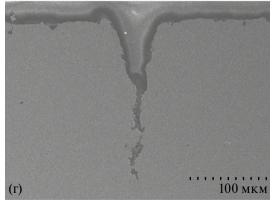


Рис. 2. SEM-изображения отдельных каверн различной формы на поверхности: (a) - № 1 (треугольник), (б) - № 2 (прямоугольник), (в) - № 4 (круг), (г) - SEM-изображение поперечного сечения круглой каверны для поверхности № 4.

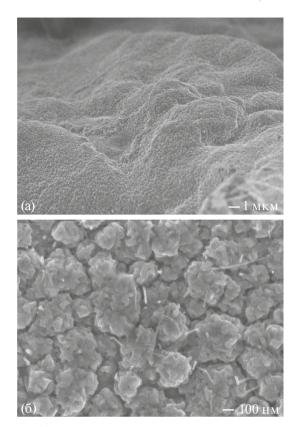
треугольной, прямоугольной и круглой форм. Там же дано SEM-изображение поперечного сечения каверны круглой формы для поверхности N 4.

После формирования каверн осуществлялась гидрофобизация медной поверхности. Сначала выполнялась активация поверхности при помощи обработки О<sub>3</sub> и ультрафиолетом, затем проводилась хемосорбция фторированного метоксисилана из паров при температуре 105°C. В результате формировался слой двумерного химически сшитого фтороксисилана, имеющего силоксановую связь с поверхностью в местах абляции [29, 30]. Предварительные эксперименты показали, что гидрофобизованный слой на гладкой поверхности меди достаточно быстро разрушается, а в областях, обработанных лазером, сохраняется достаточно долго. Основными факторами в этом процессе являются разные типы адгезии: более прочная химическая в обработанных лазером областях и менее прочная физическая в необработанных. Как следствие, в процессе кипения происходит неравномерная деградация гидрофобного покрытия, которая приводит к быстрому разрушению покрытия между кавернами и к относительной стабильности покрытия внутри каверн. Таким образом, из поверхности с однородной смачиваемостью формируется бифильная поверхность с массивами гидрофобных каверн и гидрофильными участками между кавернами.

На рис. 3 представлены SEM-изображения при различных увеличениях боковой стенки прямоугольной полости (см. выделенную область на рис. 2б). Видно, что обработанная лазером поверхность становится шероховатой и пористой.

В некоторых экспериментах возникала необходимость удаления (гидрофилизации) гидрофобного покрытия из фтороксисилана на поверхности нагревателя. Для этого использовалась кислородная плазма тлеющего разряда постоянного тока при следующих параметрах: давление — 1 Торр, ток — 100 мА, мощность — 45 Вт, длительность обработки — 3 мин.

Угол смачивания для гладкой поверхности меди составил  $54^{\circ} \pm 2^{\circ}$ . Для образцов, гидрофобизованных фторированным метоксисиланом, краевой угол в аблированных областях составлял около  $170^{\circ} \pm 2^{\circ}$  [30], а эффективный угол на поверхностях с гидрофобизованными кавернами —  $135^{\circ} \pm 2^{\circ}$ . Шероховатость  $R_a$  гладкой поверхности меди не превышала 0.17 мкм. Характеризация образцов проводилась с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F. Угол смачивания водой измерялся с помощью прибора KRUSS DSA-100.



**Рис. 3.** SEM-изображение стенки индивидуальной каверны на поверхности № 2 (прямоугольник на рис. 26) при разных увеличениях: (а) — в 5000 раз, (б) — в 50000 раз.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4 представлены зависимости плотности теплового потока при кипении от разности температур на поверхности нагрева и в жидкости при условии насыщения для гладкой и модифицированных поверхностей кипения с гидрофобными областями в виде каверн. Все данные сравнивались с известной корреляцией Розенау [31] для меди с параметрами шероховатости, близкими к тем, которые были у используемых в данной работе нагревателей до модификации их поверхностей. Сначала проводились контрольные эксперименты на гладких, не модифицированных образцах. Сравнение этих результатов с корреляцией Розенау показывает достаточно хорошее согласие, т.е. корректную постановку эксперимента. Из рисунка видно, что кривые кипения для всех нагревателей с кавернами лежат заметно выше корреляции Розенау. Интенсификация теплообмена может быть вызвана, во-первых, наличием микроструктур (микрокаверн) на поверхности, во-вторых, предполагаемой бифильностью, сформированной по механизму, описанному выше. Существенных отличий в поведении кривых кипения для поверхностей №№ 1—3 с кавернами с одинаковым шагом (0.78 мм) нет, хотя

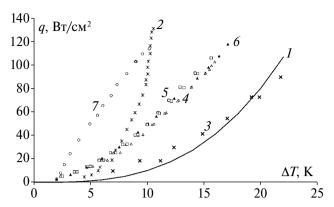


Рис. 4. Зависимости плотности теплового потока от разности температур на поверхности нагрева и в жидкости при условии насыщения для гладкой и модифицированных поверхностей кипения (таблица): 1 - [31], 2 - данные [18] для супергидрофильного образца с диаметром каверн 0.1 мм и шагом 0.4 мм; 3 - гладкий образец, данная работа; 4 - поверхность № 1: 5 - № 2: 6 - № 3: 7 - № 4.

форма каверн, их размер, отношение площадей поверхности для этих нагревателей отличаются существенно, причем отношения площадей разнятся почти в 3 раза (2.1% для образца № 1 и 6.2% для образца № 3). В свою очередь поверхность № 4 с круглыми кавернами и шагом между ними 0.2 мм продемонстрировала значительно большую (до трех раз) интенсивность теплообмена при кипении по сравнению с остальными образцами. При этом размер каверн № 4 меньше примерно в 1.4-2.2 раза, а отношение площадей меняется от заметно меньшего значения (в 2.5 раза) до сопоставимого значения для образца № 3 (5.2 и 6.2% соответственно). Таким образом, можно заключить, что основным фактором в интенсификации теплообмена на поверхностях данного типа является увеличение количества гидрофобных каверн (уменьшение шага), а не увеличение их поперечных размеров или изменение формы. По-видимому, объяснением этого явления может служить заполнение паром гидрофобных каверн, что в первую очередь определяется внутренней площадью поверхности каверны, а не площадью ее поперечного сечения.

В результате одна каверна работает как один центр парообразования, и, соответственно, изменение ее поперечного размера не оказывает существенного влияния на интенсивность теплообмена. Однако остается открытым вопрос о предполагаемой бифильности поверхностей модифицированных нагревателей. Отметим, что угол смачивания на таких поверхностях после проведения экспериментов по кипению уменьшился с исходных 135° ± 2° до 107° ± 2°. Это согласуется с предположением о деградации гидрофобного покрытия на гладкой поверхности меди. Но это покрытие может также разрушаться внутри

каверн, в этом случае не будет происходить образования бифильной поверхности. Последнему предположению противоречит долговременная стабильность кривых кипения, а значит, и состояния модифицированной поверхности. Эксперименты по определению стабильности проводились в течение нескольких лет. Длительность каждого эксперимента составляла 4—5 ч. Например, на поверхности № 1 проводилось восемь экспериментов в течение трех лет, первый и восьмой из которых слабо отличаются, а в области высоких тепловых потоков полностью совпадают (рис. 5).

Для прямой проверки сохранения гидрофобных свойств покрытия на внутренних поверхностях каверн, а значит, и бифильности всей поверхности, был предложен следующий эксперимент. Известно, что обработка покрытия из фтороксисилана с помощью кислородной плазмы приводит к его деградации и потере гидрофобности. Если обработать модифицированные поверхности кислородной плазмой, то все покрытие станет гидрофильным, в том числе и внутри каверн за счет проникновения плазмы в каверны. Такая обработка была применена для поверхности № 1 (после проведения восьми экспериментов по определению стабильности). Затем проведены еще два эксперимента по кипению с интервалом в 40 дней. Результаты этих экспериментов (девятый и десятый эксперименты) представлены на рис. 5 для сравнения с кривыми кипения до обработки плазмой. После обработки плазмой интенсивность теплообмена резко уменьшилась, и кривая кипения практически находится на уровне корреляции Розенау. Возможным объяснением некоторого подъема интенсивности кипения

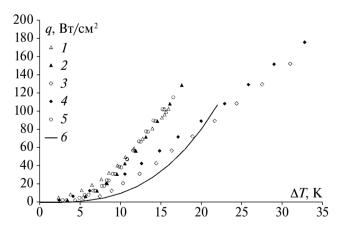
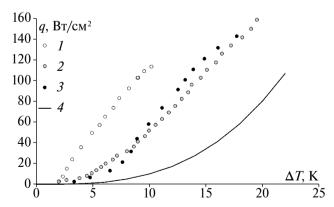


Рис. 5. Зависимости плотности теплового потока при кипении от разности температур на поверхности нагрева и в жидкости для образца № 1 с треугольными кавернами до обработки плазмой, демонстрирующие стабильность в течении трех лет (первый и восьмой эксперименты), и после обработки плазмой (девятый и десятый эксперименты): I — поверхность № 1, первый эксперимент; 2 — № 1, восьмой; 3 — № 1, девятый; 4 — № 1, десятый; 5 — № 4, [23]; 6 — [31].

в десятом эксперименте по сравнению с девятым может служить явление спонтанной гидрофобизации нанотекстурированной внутренней поверхности каверн органическими загрязнениями из атмосферы за 40 дней между экспериментами. Такая спонтанная гидрофобизация лазерно-текстурированных поверхностей наблюдалась неоднократно [32, 33].

Эти данные подтверждают, что внутренняя поверхность каверн до обработки плазмой была гидрофобной, а вся поверхность медного нагревателя была бифильной с массивами гидрофобных каверн. Таким образом, можно считать доказанным, что интенсификация теплообмена для медных нагревателей, представленных на рис. 4, происходит за счет бифильности микроструктурированных поверхностей.

Исследовано влияние вклада микроструктур, в данном случае микрокаверн, в интенсификацию теплообмена при кипении в большом объеме. Для этого на рис. 6 представлено сравнение кривой кипения для поверхности № 4 с плоскими бифильными поверхностями с фторполимерными пятнами из [23]. Эти поверхности (№№ 5, 6 [23]) имеют аналогичное поверхности № 4 взаимное расположение гидрофобных областей и их размеры (диаметр -0.05 мм и шаг -0.2 мм). Несмотря на сходные размеры, расстояния и, соответственно, отношение гидрофобной и полной площадей, образец с кавернами демонстрирует до двух раз большую интенсивность теплообмена в сравнении с плоскими бифильными образцами. Сравнение кривых кипения для поверхности № 1 до обработки кислородной плазмой и для плоской бифильной поверхности № 4 [23] с диаметром фторполимерных пятен 0.1 мм и шагом 0.5 мм приведено на рис. 5. В этом случае кривые кипения близки друг к другу, по-видимому, потому что шаг для плоского образца меньше, чем



**Рис. 6.** Сравнение экспериментальных данных для поверхности № 4 с ранее полученными результатами на аналогичных по геометрическим параметрам плоских бифильных поверхностях: I — поверхность № 4; 2 - № 5, [23]; 3 - № 6, [23]; 4 - [31].

шаг для поверхности № 1 (0.78 мм). Также отметим, что для плоских образцов из [23] в качестве гидрофобизатора использовалось покрытие из фторполимера, у которого угол смачивания равен 120°. В данной работе применялось покрытие из фтороксисилана, которое на текстурированной внутренней поверхности каверн дает угол смачивания 170°.

Тем не менее из представленных данных следует, что использование бифильных медных поверхностей с массивами гидрофобных каверн обеспечивает большую интенсификацию теплообмена, чем использование плоских бифильных поверхностей или микроструктурированных поверхностей с однородной смачиваемостью.

Выполнено сравнение данных [18] для поверхностей с микрокавернами и разной смачиваемостью с результатами, полученными в настоящей работе. На рис. 4 показана кривая кипения [18] для супергидрофильной поверхности с микрокавернами, которая демонстрирует наибольшую интенсификацию теплообмена. Диаметр микрокаверн составлял 0.1 мм, а шаг -0.4 мм (расстояние между краями каверн -0.3 мм). При больших тепловых потоках интенсивность теплообмена для этой поверхности больше, чем для поверхностей №№ 1-3 (шаг -0.78 мм), но меньше, чем для поверхности № 4 (шаг -0.2 мм) в соответствии с определяющим параметром — шагом. Такое поведение графика не может быть объяснено только наличием каверн и, как отмечалось во Введении, эту поверхность можно считать бифильной за счет супергидрофильности поверхности между кавернами и более гидрофобной поверхностью внутри каверн. Другие особенности этой кривой кипения (поведение при малых тепловых потоках, угол наклона, большое значение критического теплового потока) также могут быть объяснены за счет этих же факторов. Значит, супергидрофильная поверхность с микрокавернами, использованная в [18] для исследования процессов кипения, является бифильной микроструктурированной поверхностью.

Таким образом, можно заключить, что ключевую роль в значительной интенсификации теплообмена играет не лазерное текстурирование само по себе и не формирование бифильности на плоской поверхности, а сочетание лазерного текстурирования и гидрофобной обработки, приводящее к 3D-бифильности.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены теплообменные поверхности с кавернами, полученными методом лазерной абляции и гидрофобизированные за счет хемосорбции фторированного метоксисилана из паров

при температуре 105°C. Показано, что такие поверхности являются бифильными микроструктурированными поверхностями.

Исследовано влияние размеров, формы и расположения гидрофобных областей на интенсивность теплообмена при кипении. Показано, что основным параметром, определяющим интенсивность теплообмена, является удельная плотность (шаг) гидрофобизированных каверн. Форма и размер каверн не оказывают существенного влияния на теплообмен. Удаление гидрофобизатора из каверн приводит к значительному уменьшению интенсивности теплообмена. Установлено, что бифильные медные поверхности с массивами гидрофобных каверн обеспечивают большую интенсификацию теплообмена, чем плоские бифильные поверхности с тем же расположением и размером гидрофобных пятен.

Разработка и создание экспериментальной установки, проведение экспериментов, исследование морфологии образцов и изменений их свойств в процессе эксплуатации выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ 22-19-20090 и Правительства Новосибирской области, соглашение № р-13. Подбор методов лазерного текстурирования поверхностей выполнялся при финансовой поддержке гранта РНФ 23-73-30004.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Shojaeian M., Kosar A.* Pool Boiling and Flow Boiling on Micro- and Nanostructured Surfaces // Exp. Therm. Fluid Sci. 2015. V. 63. P. 45.
- 2. *Суртаев А.С., Сердюков В.С., Павленко А.Н.* Нанотехнологии в теплофизике: теплообмен и кризисные явления при кипении // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 18.
- 3. Попов И.А., Щелчков А.В., Гортышов Ю.Ф., Зуб-ков Н.Н. Интенсификация теплоотдачи и критические тепловые потоки при кипении на поверхностях с микрооребрением // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 537.
- 4. Васильев Н.В., Вараксин А.Ю., Зейгарник Ю.А., Хо-даков К.А., Эпельфельд А.В. Характеристики кипения воды, недогретой до температуры насыщения, на структурированных поверхностях // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 712.
- Дедов А.В. Обзор современных методов интенсификации теплообмена при пузырьковом кипении // Теплоэнергетика. 2019. № 12. С. 18.
- Liang G., Mudawar I. Review of Pool Boiling Enhancement by Surface Modification // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 128. P. 892.
- 7. *Li W., Dai R., Zeng M., Wang Q.* Review of Two Types of Surface Modification on Pool Boiling Enhancement: Passive and Active // Renewable Sustainable Energy Rev. 2020. V. 130. P. 109926.
- 8. Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н. Интенсификация теплообмена при кипении и испарении жидкостей на модифицированных поверхностях // ТВТ. 2021. Т. 59. № 2. С. 280.

- 9. Khmel S., Baranov E., Vladimirov V., Safonov A., Chinnov E. Experimental Study of Pool Boiling on Heaters with Nanomodified Surfaces Under Saturation // Heat Transfer Eng. 2022. V. 43. № 20. P. 1724.
- Serdyukov V., Vladyko I., Starinskiy S., Rodionov A., Shukhov Y., Malakhov I., Safonov A., Surtaev A. Pool Boiling Performance on the Textured Hemi-wicking Surfaces Fabricated by Nanosecond Laser Ablation // Appl. Therm. Eng. 2023. V. 228. P. 120472.
- 11. *Hsu Y.Y.* On the Size Range of Active Nucleation Cavities on a Heating Surface // J. Heat Transfer. 1962. V. 84. P. 207.
- 12. *Dong L., Quan X., Cheng P.* An Experimental Investigation of Enhanced Pool Boiling Heat Transfer from Surfaces with Micro/Nano-structures // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. V. 71. P. 189.
- 13. Sitar A., Može M., Crivellari M., Schille J., Golobič I. Nucleate Pool Boiling Heat Transfer on Etched and Laser Structured Silicon Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 147. P. 118956.
- 14. *Yu C.K.*, *Lu D.C.*, *Cheng T.Ch.* Pool Boiling Heat Transfer on Artificial Micro-cavity Surfaces in Dielectric Fluid FC-72 // J. Micromech. Microeng. 2006. V. 16. № 10. P. 2092.
- 15. Bon B., Klausner J., McKenna E. An Investigation of Pool Boiling Heat Transfer on Single Crystal Surfaces and a Dense Array of Cylindrical Cavities // J. Heat Transfer. 2013. V. 135. № 12. P. 121501.
- 16. Eid E.I., Al-Nagdy A.A., Khalaf-Allah R.A. Nucleate Pool Boiling Heat Transfer Above Laser Machining Heating Surfaces with Different Micro-cavity Geometric Shape for Water—Aluminum Oxide Nanofluid // Exp. Heat Transfer. 2022. V. 35. № 5. P. 688.
- Sadaghiani A.K., Altay R., Noh H., Kwak H.J., Sendur K., Mısırlıoğlu B., Park H.S., Kosar A. Effects of Bubble Coalescence on Pool Boiling Heat Transfer and Critical Heat Flux A Parametric Study Based on Artificial Cavity Geometry and Surface Wettability // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 147. P. 118952.
- Gao L., Bai M., Lv J., Li Y., Lv X., Liu X., Li Y. Experimental Studies for the Combined Effects of Micro-cavity and Surface Wettability on Saturated Pool Boiling // Exp. Therm. Fluid Sci. 2023. V. 140. P. 110769.
- 19. Kumar G.U., Suresh S., Kumar C.S.S., Back S., Kang B., Lee H.J. A Review on the Role of Laser Textured Surfaces on Boiling Heat Transfer // Appl. Therm. Eng. 2020. V. 174. P. 115274.
- Chen J., Ahmad Sh., Cai J., Liu H., Lau K.T., Zhao J. Latest Progress on Nanotechnology Aided Boiling Heat Transfer Enhancement: A Review // Energy. 2021. V. 215. P. 119114.
- 21. *Betz A., Xu J., Qiu H., Attinger D.* Do Surfaces with Mixed Hydrophilic and Hydrophobic Areas Enhance Pool Boiling? // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. № 14.

- 22. *Može M., Zupančič M., Golobič I.* Pattern Geometry Optimization on Superbiphilic Aluminum Surfaces for Enhanced Pool Boiling Heat Transfer // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 161. P. 120265.
- 23. Chinnov E.A., Khmel S.Ya., Vladimirov V.Yu., Safonov A.I., Semionov V.V., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Boiling Heat Transfer Enhancement on Biphilic Surfaces // Energies. 2022. V. 15. № 19. P. 7296.
- 24. *Jo H., Kim S.H., Park H.S., Kim M.H.* Critical Heat Flux and Nucleate Boiling on Several Heterogeneous Wetting Surfaces: Controlled Hydrophobic Patterns on a Hydrophilic Substrate // Int. J. Multiphase Flow 2014. V. 62. P. 101.
- 25. *Jo H.J.*, *Yu D.I.*, *Noh H.W.*, *Park H.S.*, *Kim M.H.* Boiling on Spatially Controlled Heterogeneous Surfaces: Wettability Patterns on Microstructures // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 18.
- Zhang W., Chai Y., Xu J., Liu G., Sun Y. 3D Heterogeneous Wetting Microchannel Surfaces for Boiling Heat Transfer Enhancement // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 457. P. 891.
- 27. Cho H.R., Park S.Ch., Kim D., Joo H.-M., Yu D.I. Experimental Study on Pool Boiling on Hydrophilic Micro/Nanotextured Surfaces with Hydrophobic Patterns // Energies. 2021. V. 14. № 22. P. 7543.
- 28. *Može M., Zupančič M., Golobič I.* Investigation of the Scatter in Reported Pool Boiling CHF Measurements Including Analysis of Heat Flux and Measurement Uncertainty Evaluation Methodology // Appl. Therm. Eng. 2020. V. 169. P. 114938.
- 29. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* The Behaviour of Fluoro- and Hydrocarbon Surfactants Used for Fabrication of Superhydrophobic Coatings at Solid/Water Interface // Colloids Surf., A. 2015. V. 481. P. 167.
- 30. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkiva E.V., Shiryaev A.A., Emelyanenko A.M. Pulsed Laser Induced Triple Layer Copper Oxide Structure for Durable Polyfunctionality of Superhydrophobic Coatings // Adv. Mater. Interfaces. 2018. V. 5. № 21. P. 1801099.
- 31. *Rohsenow W.M.* A Method of Correlating Heat Transfer Data for Surface Boiling of Liquids // Trans. ASME. 1952. V. 74. № 6. P. 969.
- 32. *Yang Z., Liu X., Tian Y.* Insights into the Wettability Transition of Nanosecond Laser Ablated Surface Under Ambient Air Exposure // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 533. P. 268.
- 33. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A. Comment on "Nanosecond Laser Textured Superhydrophobic Metallic Surfaces and Their Chemical Sensing Applications" by Duong V. Ta, Andrew Dunn, Thomas J. Wasley, Robert W. Kay, Jonathan Stringer, Patrick J. Smith, Colm Connaughton, Jonathan D. Shephard (Appl. Surf. Sci. 2015. V. 357. P. 248.) // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 379. P. 111.

УЛК 536.24

## НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СФЕРИЧЕСКОГО ТЕЛА С ВНУТРЕННЕЙ ПОЛОСТЬЮ ПРИ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СМЕШАННОГО ТИПА

© 2024 г. Ю. В. Видин, В. С. Злобин\*

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия \*E-mail: zlobinsfu@mail.ru
Поступила в редакцию 18.12.2023 г.
После доработки 24.01.2024 г.
Принята к публикации 14.02.2024 г.

В статье приводится исследование характеристического уравнения, возникающего в задаче нагрева (охлаждения) полого шара при граничных условиях первого рода, аналитическими методами. Полученные математические формулы позволяют рассчитать собственные значения  $\mu_n$  данной задачи и определить численные значения безразмерной температуры. Также приводятся выражения для собственных функций  $K_n(\psi)$  и коэффициентов  $A_n$ . Для повышения точности расчета может быть использован простой принцип последующего приближения с помощью перехода к обратной функции.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020122

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В монографии [1] аналитически рассмотрена задача нестационарной теплопроводности сплошного однородного сферического тела при конвективном теплообмене на его наружной поверхности. В дополнение к этому исследованию авторами был предложен аналитический метод расчета собственных чисел для указанной задачи [2]. Рекомендуемый в данной работе способ позволяет определять собственные значения соответствующего характеристического уравнения с высокой математической точностью при использовании весьма простых инженерных формул. Однако на практике могут иметь место случаи, когда изучаемая конструкция содержит полость. Тогда методика определения искомого неустановившегося температурного поля в математическом отношении существенно усложняется [3]. В предлагаемой работе излагается инженерный подход для теоретического решения такого рода задач.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Проиллюстрируем его особенности на конкретном примере. Сформулируем рассматриваемый теплофизический процесс в полой сфере на основе следующих безразмерных соотношений:

$$\frac{\partial \theta}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial w^2} + \frac{2}{\Psi} \frac{\partial \theta}{\partial \psi}; \tag{1}$$

$$\psi_0 < \psi < 1, \ 0 < \text{Fo} < \infty;$$

$$\frac{\partial \vartheta(\psi, \text{Fo})}{\partial \psi} = 0 \ \text{при } \psi = \psi_0;$$
(2)

$$\vartheta(\psi, Fo) = 0$$
 при  $\psi = 1;$  (3)

$$\vartheta(\psi,0) = 1. \tag{4}$$

Здесь  $\vartheta(\psi, \text{Fo}) = \frac{T_c - T(r, \tau)}{T_c - T_0}$  — относительная температура;  $T_c$ ,  $T_0$  — температура греющей среды и начальная температура тела соответственно,  ${}^{\circ}\text{C}$ ;  $\psi = \frac{r}{R}$  — безразмерная радиальная координата; R — радиус наружной поверхности тела, м;  $\psi_0 = \frac{R_0}{R}$  — безразмерная радиальная координата внутренней поверхности изделия;  $R_0$  — радиус полости, м;  $\text{Fo} = \frac{a\tau}{R^2}$  — безразмерное время (число подобия Фурье); a — коэффициент температуропроводности материала тела,  $\text{м}^2/\text{c}$ ;  $\tau$  — время, с.

Аналитическое решение задачи (1)—(4) может быть представлено в виде бесконечного ряда

$$\vartheta(\psi, Fo) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n K_n(\psi) \exp(-\mu_n^2 Fo), \qquad (5)$$

где  $K_n(\psi)$  — собственная функция, имеющая вид

$$K_n(\psi) = \frac{\sin(\mu_n \psi)}{\mu_n \psi} + B_n \frac{\cos(\mu_n \psi)}{\mu_n \psi}.$$
 (6)

Подставляя зависимость (5) в граничное условие (2), находим соотношение для коэффициентов  $B_n$ 

$$B_n = \frac{\Psi_0 \mu_n - \operatorname{tg}(\Psi_0 \mu_n)}{1 + (\Psi_0 \mu_n) \operatorname{tg}(\Psi_0 \mu_n)}.$$
 (7)

В частном случае  $\psi_0=0$  (сплошное сферическое тело) из (7) получаем  $B_n=0$  и функция  $K_n(\psi)$  существенно упрощается.

Далее, используя граничные условия на наружной поверхности рассматриваемого тела (3), находим характеристическое уравнение для определения собственных значений µ,

$$\operatorname{tg}\mu_n = -B_n$$

которое с учетом зависимости (7) можно представить в форме

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{\operatorname{tg} \left( \psi_0 \mu_n \right) - \left( \psi_0 \mu_n \right)}{1 + \left( \psi_0 \mu_n \right) \operatorname{tg} \left( \psi_0 \mu_n \right)}.$$

Данное уравнение легко приводится к более удобному виду [3]

$$tg(1-\psi_0)\mu = -\psi_0\mu. \tag{8}$$

Если ввести обозначение

$$\beta = (1 - \psi_0)\mu,\tag{9}$$

то характеристическое выражение (8) преобразуется в соотношение

$$tg\beta = -\frac{\beta}{Bi^* - 1},\tag{10}$$

где в данном случае под условным числом подобия  ${\rm Bi}^*$  понимается величина

$$\operatorname{Bi}^* = \frac{1}{\Psi_0}.$$

Уравнение (10) хорошо известно и подробно исследовано. Первые шесть корней уравнения типа (10) определены численным методом и в табличной форме приведены в [1]. Численные методы решения трансцендентных уравнений широко используются при решении теплофизических задач [4, 5]. Авторами в ряде работ показано, что решение характеристических уравнений может быть получено аналитическими методами [6, 7]. В статье [2], кроме этого, дано подробнейшее аналитическое исследование этого весьма важного характеристического уравнения. Вполне очевидно, что если могут быть достаточно просто рассчитаны значения  $\beta_n$  (n = 1, 2, 3и т.д.), то затем легко определяются и числа  $\mu_n$ на основе (9)

$$\mu_n = \frac{\beta_n}{1 - \psi_0}.$$

С учетом важности корней  $\beta_n$  в табл. 1 приводятся более расширенные по сравнению с имеющимися в [1] данные о первых шести  $\beta_n$ , начиная с минимально возможного теплофизического параметра  $\mathrm{Bi}^* > 1$ .

В табл. 2 дополнительно указаны некоторые эталонные величины собственных значений  $\beta_n$  выражения (10) для вполне определенных величин параметра Ві $^*$ .

Наряду с рекомендуемыми табличными решениями уравнения (10) целесообразно для расширения возможностей его исследования использовать для произвольной величины Bi\* несложные аналитические зависимости следующего вида:

$$\beta_{n} = \frac{2n-1}{2}\pi \left[ 1 + \frac{3}{2(Bi^{*} + 2)} \times \left( 11 \right) \right] \times \left[ \sqrt{1 + \frac{48(Bi^{*} - 1)(Bi^{*} + 2)}{9(2n-1)^{2}\pi^{2}}} - 1 \right],$$

$$\beta_{n} = n\pi \left[ 1 + \frac{3Bi^{*}}{2n^{2}\pi^{2}} \left( \sqrt{1 + \frac{12n^{2}\pi^{2}}{9Bi^{*}}} - 1 \right) \right].$$
(12)

#### ПРИМЕР РАСЧЕТА

Проведем расчет корней характеристического уравнения (10) по вышеприведенным формулам. Обе формулы (11), (12) дают несколько завышенный результат для  $\beta_n$ . Так, например, при  $\mathrm{Bi}^*=5$  для варианта n=1 получаем

$$\beta_1 = \frac{\pi}{2} \left[ 1 + \frac{3}{2(5+2)} \left[ \sqrt{1 + \frac{48(5-1)(5+2)}{9\pi^2}} - 1 \right] \right] = \frac{2}{58608}$$

а если применить выражение (12), то результат булет

$$\beta_1 = \pi \left[ 1 + \frac{3 \times 5}{2\pi^2} \left[ \sqrt{1 + \frac{12\pi^2}{9 \times 25}} - 1 \right] \right] = 2.57946.$$

Следовательно, в данном случае принимаем за аналитический результат  $\beta_1 = 2.57946$ . Действительное значение  $\beta_1$ , найденное численным методом, равно  $\beta_1 = 2.5704$ , т.е. невязка составляет около 0.35%. Проведем аналогичные расчеты при  $\text{Bi}^* = 5$  для второго корня (n = 2). Тогда на основе (11) находим

$$\beta_2 = \frac{3}{2}\pi \left[ 1 + \frac{3}{2(5+2)} \left[ \sqrt{1 + \frac{48(5-1)(5+2)}{81\pi^2}} - 1 \right] \right] = 5.3561,$$

**Таблица 1.** Значения первых шести корней  $\beta_n$  характеристического уравнения (10)

Bi <sup>*</sup>	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	β4	β <sub>5</sub>	$\beta_6$
1.00	1.5708	4.7124	7.8540	10.9956	14.1372	17.2788
1.05	1.6020	4.7230	7.8603	11.0001	14.1407	17.2817
1.10	1.6320	4.7335	7.8667	11.0047	14.1442	17.2845
1.15	1.6609	4.7440	7.8730	11.0092	14.1478	17.2874
1.20	1.6887	4.7544	7.8794	11.0137	14.1513	17.2903
1.25	1.7155	4.7648	7.8857	11.0183	14.1548	17.2932
1.30	1.7414	4.7751	7.8920	11.0228	14.1584	17.2961
1.35	1.7664	4.7854	7.8983	11.0273	14.1619	17.2990
1.40	1.7906	4.7956	7.9045	11.0318	14.1654	17.3019
1.45	1.8140	4.8058	7.9108	11.0363	14.1689	17.3048
1.50	1.8366	4.8158	7.9171	11.0408	14.1724	17.3076
1.55	1.8585	4.8259	7.9233	11.0453	14.1759	17.3105
1.60	1.8798	4.8358	7.9295	11.0498	14.1795	17.3134
1.65	1.9004	4.8457	7.9357	11.0543	14.1830	17.3163
1.70	1.9203	4.8556	7.9419	11.0588	14.1865	17.3192
1.75	1.9397	4.8653	7.9481	11.0633	14.1900	17.3220
1.80	1.9586	4.8750	7.9542	11.0677	14.1935	17.3249
1.85	1.9769	4.8847	7.9604	11.0722	14.1970	17.3278
1.90	1.9947	4.8942	7.9665	11.0766	14.2005	17.3306
1.95	2.0119	4.9037	7.9760	11.0811	14.2040	17.3335
2.00	2.0288	4.9132	7.9787	11.0855	14.2074	17.3364
2.50	2.1746	5.0036	8.0385	11.1295	14.2421	17.3649
3.00	2.2889	5.0870	8.0962	11.1727	14.2764	17.3932
3.50	2.3806	5.1633	8.1516	11.2149	14.3101	17.4213
4.00	2.4556	5.2329	8.2045	11.2560	14.3434	17.4490
5.00	2.5704	5.3540	8.3029	11.3348	14.4080	17.5034
6.00	2.6537	5.4544	8.3913	11.4086	14.4699	17.5562
7.00	2.7165	5.5378	8.4703	11.4773	14.5288	17.6072
8.00	2.7654	5.6078	8.5406	11.5408	14.5847	17.6562
9.00	2.8044	5.6669	8.6031	11.5993	14.6374	17.7032
10.0	2.8363	5.7172	8.6587	11.6532	14.6869	17.7481
20.0	2.9857	5.9783	8.9831	12.0029	15.0384	18.0887
30.0	3.0372	6.0766	9.1201	12.1691	15.2245	18.2870
50.0	3.0788	6.1582	9.2384	12.3200	15.4034	18.4888
100	3.1102	6.2204	9.3308	12.4414	15.5521	18.6632

а по формуле (12)

$$\beta_2 = 2\pi \left[ 1 + \frac{3 \times 5}{2 \times 4\pi^2} \left[ \sqrt{1 + \frac{12 \times 4\pi^2}{9 \times 25}} - 1 \right] \right] = 5.3733.$$

Из этих двух вычисленных величин берем наименьшую  $\beta_2 = 5.3733$ . Табличное значение  $\beta_2 = 5.3540$ , т.е. разница составляет менее 0.04%. Из математического анализа рекомендуемых соотношений (11), (12) вытекает, что расчет по ним корней при (n > 1) характеризуется весьма высокой точностью.

Применительно к вариантам, когда n=1, расчетные величины мало отличаются от численных результатов при  $1 \le \mathrm{Bi}^* \le 4$  и  $\mathrm{Bi}^* \ge 5$ . Зона наибольшей невязки находится в окрестности  $\mathrm{Bi}^* = 5$  и не превышает 0.5%. Точность расчета может быть повышена путем использования обратных тригонометрических функций [8]. Если для названного случая желательно повысить точность расчета, то может быть использован принцип последующего приближения с помощью перехода к обратной тригонометрической функции вида

$$\beta_{1\min} = \arctan\left(-\frac{\beta_{1\max}}{Bi^* - 1}\right). \tag{13}$$

В табл. 3, составленной на основе справочника [9], приведена некоторая дополнительная часть этой функциональной связи. Так, например, с ее помощью легко установить нижнее значение  $\beta_{1 min}$  при  $\mathrm{Bi}^* = 5$  по выражению

$$\beta_{1min} = arctg \left( -\frac{2.5795}{5-1} \right) = arctg \left( -0.64488 \right) = 2.5688.$$

**Таблица 2.** Аналитические значения некоторых корней характеристического уравнения (10)

$Bi^* - 1$	$\beta_n$
0	$\frac{2n-1}{2}\pi$
$\frac{3n-1}{\sqrt{3}\times 3}$	$\frac{3n-1}{3}\pi$
$\frac{4n-1}{4}\pi$	$\frac{4n-1}{4}\pi$
$\frac{5n-1}{3.6325}\pi$	$\frac{5n-1}{5}\pi$
$\sqrt{3}\frac{6n-1}{6}\pi$	$\frac{6n-1}{6}\pi$
$\infty$	$n\pi$

Эта величина  $\beta_1$ , являющаяся оценкой искомого корня снизу, отличается от действительной в меньшую сторону всего на 0.06%. В справочной книге [10] приведена краткая таблица функции вида (13) для небольшого интервала значений положительного аргумента.

Коэффициенты  $A_n$  решения (5) определяются из начального условия рассматриваемой задачи:

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n K_n(\psi) = 1.$$

Отсюда следует

$$A_n = \frac{\int\limits_{\psi_0}^1 \psi^2 K_n(\psi) d\psi}{\int\limits_{\psi_0}^1 \psi^2 K_n^2(\psi) d\psi}.$$

С учетом (6) это выражение принимает вид

$$A_{n} = \mu_{n} \frac{\int_{\psi_{0}}^{1} \psi \left[ \sin(\mu_{n} \psi) + B_{n} \cos(\mu_{n} \psi) \right] d\psi}{\int_{\psi_{0}}^{1} \left[ \sin(\mu_{n} \psi) + B_{n} \cos(\mu_{n} \psi) \right]^{2} d\psi}.$$
(14)

**Таблица 3.** Таблица значений обратной тригонометрической функции  $arctg\left(-\frac{\beta}{Bi^*-1}\right)$ 

$\frac{\beta}{\mathrm{Bi}^* - 1}$	$\left  arctg \left( -\frac{\beta}{Bi^* - 1} \right) \right $	$\frac{\beta}{Bi^* - 1}$	$\left  \operatorname{arctg} \left( -\frac{\beta}{\operatorname{Bi}^* - 1} \right) \right $	$\frac{\beta}{Bi^* - 1}$	$arctg\left(-\frac{\beta}{Bi^*-1}\right)$	$\frac{\beta}{Bi^* - 1}$	$arctg\left(-\frac{\beta}{Bi^*-1}\right)$
1.40	2.1910	1.20	2.2655	1.00	2.3562	0.80	2.4669
1.39	2.1944	1.19	2.2697	0.99	2.3612	0.79	2.4730
1.38	2.1979	1.18	2.2738	0.98	2.3663	0.78	2.4792
1.37	2.2013	1.17	2.2780	0.97	2.3714	0.77	2.4854
1.36	2.2048	1.16	2.2823	0.96	2.3766	0.76	2.4917
1.35	2.2083	1.15	2.2865	0.95	2.3818	0.75	2.4981
1.34	2.2119	1.14	2.2909	0.94	2.3871	0.74	2.5045
1.33	2.2155	1.13	2.2952	0.93	2.3924	0.73	2.5110
1.32	2.2191	1.12	2.2997	0.92	2.3978	0.72	2.5176
1.31	2.2228	1.11	2.3041	0.91	2.4033	0.71	2.5242
1.30	2.2265	1.10	2.3086	0.90	2.4088	0.70	2.5309
1.29	2.2302	1.09	2.3132	0.89	2.4143	0.69	2.5376
1.28	2.2340	1.08	2.3178	0.88	2.4199	0.68	2.5444
1.27	2.2378	1.07	2.3224	0.87	2.4256	0.67	2.5513
1.26	2.2417	1.06	2.3271	0.86	2.4313	0.66	2.5582
1.25	2.2455	1.05	2.3318	0.85	2.4371	0.65	2.5652
1.24	2.2495	1.04	2.3366	0.84	2.4429	0.64	2.5723
1.23	2.2534	1.03	2.3414	0.83	2.4488	0.63	2.5794
1.22	2.2574	1.02	2.3463	0.82	2.4548	0.62	2.5866
1.21	2.2615	1.01	2.3512	0.81	2.4609	0.61	2.5939

В частном случае, а именно когда  $\psi_0=0$ , из (14) следует [11]

$$A_n = \mu_n \frac{\int\limits_0^1 \psi \sin(\mu_n \psi) d\psi}{\int\limits_0^1 \psi_0 \sin^2(\mu_n \psi) d\psi} = 2(-1)^{n+1}.$$

Выражение (14) может быть доведено до расчетного вида с помощью известных справочников [10—13]:

$$A_{n} = \left\{ \frac{\sin(\mu_{n}) - \sin(\psi_{0}\mu_{n})}{\mu_{n}} - (\cos(\mu_{n}) - \psi_{0}\cos(\psi_{0}\mu_{n})) + B_{n} \times \left[ \left( \frac{\cos(\mu_{n}) - \cos(\psi_{0}\mu_{n})}{\mu_{n}} \right) + \left( \sin(\mu_{n}) - \psi_{0}\sin(\psi_{0}\mu_{n}) \right) \right] \right\} \times \left\{ \frac{1 - \psi_{0}}{2} - \frac{1}{4\mu_{n}} \left( \sin(2\mu_{n}) - \sin(2\mu_{n}\psi_{0}) \right) - (15) - \frac{B_{n}}{2\mu_{n}} \left( \cos(2\mu_{n}) - \cos(2\mu_{n}\psi_{0}) \right) + \left( \frac{1 - \psi_{0}}{2} - \frac{1}{4\mu_{n}} \left( \sin(2\mu_{n}) - \sin(2\mu_{n}\psi_{0}) \right) \right) \right\}^{-1}.$$

Приведем первые шесть значений коэффициентов  $A_n$ , рассчитанных по формуле (15) для  $\psi_0=0.5$  (Bi\* = 2):  $A_1=2.0378,\ A_2=3.5409,\ A_3=3.8172,\ A_4=3.9039,\ A_5=3.9411,\ A_6=3.9603.$ 

Из общего решения (5) поставленной задачи нетрудно выразить зависимость безразмерной температуры на внутренней поверхности сферического тела от времени, которая имеет вид

$$\vartheta(\psi_0, Fo) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n \exp(-\mu_n^2 Fo)}{\cos(\mu_n \psi_0) (1 + (\psi_0 \mu_n) \operatorname{tg}(\psi_0 \mu_n))}$$

Эта формула позволяет определить динамику изменения наиболее важной с технической точки зрения температуры в ходе теплофизического процесса.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные формулы определения собственных значений характеристического уравнения (10) позволяют с высокой точностью опреде-

лять корни этого уравнения для полого шара при смешанных граничных условиях. Точность этих корней может быть повышена использованием обратных тригонометрических функций. Также получены и доведены до расчетного вида выражения для собственных функций данной задачи, что позволяет эффективно решать теплофизические задачи для данной геометрической конфигурации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
- Видин Ю.В., Злобин В.С. Аналитический метод расчета собственных чисел в задаче нестационарной теплопроводности сферического тела // ТВТ. 2023. Т. 61. № 2. С. 315.
- 3. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. Учеб. пособ. М.: Высшая школа, 2001. 550 с.
- 4. *Григорьев Л.Я., Маньковский О.Н.* Инженерные задачи нестационарного теплообмена. Л.: Энергия, 1968. 83 с.
- Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. Учеб. пособ. для вузов. М.: Наука; Гл. ред. физ.мат. лит., 1989. 432 с.
- 6. Видин Ю.В., Злобин В.С. К расчету собственных чисел в задаче нестационарной теплопроводности плоского тела при несимметричных граничных условиях третьего рода // Изв. РАН. Энергетика. 2021. № 2. С. 75.
- 7. *Видин Ю.В., Злобин В.С.* Определение собственных значений в задаче нестационарной теплопроводности неоднородного плоского тела // Изв. РАН. Энергетика. 2022. № 2. С. 73.
- 8. Рыбасенко В.Д., Рыбасенко И.Д. Элементарные функции: формулы, таблицы, графики. М.: Наука, 1987. 461 с.
- 9. *Сегал Б.И.*, *Семендяев К.А*. Пятизначные математические таблицы. М.: ГИФМЛ, 1962. 449 с.
- Двайт Г.Б. Таблицы интегралов. М.: Наука, 1983.
   172 с.
- 11. *Фильчаков Г.Ф.* Справочник по высшей математике. Киев: Наукова думка, 1974. 743 с.
- 12. *Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике. М.: Наука, 1965. 608 с.
- 13. *Градитейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ГИФМЛ, 1963. 1100 с.

УЛК 629.7.067.5

# ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛЬДА В УСЛОВИЯХ АТМОСФЕРНОГО ОБЛАКА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ КАПЕЛЬ

© 2024 г. Л. А. Бендерский\*, А. В. Горячев\*\*, П. А. Горячев, Д. А. Горячев, Д. А. Любимов\*\*\*, Е. С. Студенников

ФАУ Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия \*E-mail: leoben@ciam.ru

\*\*E-mail: leoben@ciam.ru

\*\*E-mail: avgoryachev@ciam.ru

\*\*\*E-mail: lyubimov@ciam.ru
Поступила в редакцию 18.09.2023 г.
После доработки 07.12.2023 г.
Принята к публикации 04.12.2023 г.

Предложена усовершенствованная модель обледенения, позволяющая повысить точность выполнения трехмерных расчетов процесса обледенения на различных элементах авиационной техники. Верификация предложенной модели осуществлялась на основании результатов расчетов, выполненных с использованием программных комплексов Ansys FENSAP-ICE и FlowVision. В процессе валидации модели с использованием имеющихся экспериментальных данных продемонстрирована корректность применяемых расчетных методов при моделировании тепломассообменных процессов, протекающих на поверхности ледяного нароста. На примере модельных объектов показаны преимущества предлагаемой модели для расчета сложных форм ледяных наростов, возникающих в реальных условиях обледенения, включая условия обледенения крупными переохлажденными каплями (ледяной изморозью).

#### **DOI:** 10.31857/S0040364424020137

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Защита летательного аппарата (ЛА) от воздействия атмосферных условий обледенения является важной проблемой авиастроения, поскольку решающим образом влияет на безопасность полетов.

Нарастание льда на элементах летательного аппарата приводит к ухудшению его аэродинамических характеристик, увеличению веса, снижению подъемной силы, увеличению силы сопротивления, срыву потока и даже "сваливанию в штопор". Обледенение неблагоприятно влияет на работу двигателя, включая недопустимое уменьшение мощности или тяги двигателя, снижение границы устойчивой работы, возникновение газодинамической неустойчивости вплоть до помпажа и останова, возникновение повреждений элементов двигателя, недопустимое увеличение вибраций и температуры газа за турбиной.

Реализация мероприятий для обеспечения требуемого уровня противообледенительной защиты (ПОЗ) ЛА и двигателя невозможна без использования высокоэффективных методов расчета процесса обледенения. Расчетные методы необходимы для оценки характеристик противо-

обледенительных систем (ПОС), а также для вычисления массовых и геометрических характеристик ледяных наростов, влияющих на изменение аэродинамических характеристик ЛА. Использование расчетных методов также позволяет существенно снизить затраты и сократить продолжительность сертификации ЛА и двигателя за счет уменьшения количества экспериментальных исследований либо частичной заменой стендовых и летных испытаний расчетно-аналитическими исследованиями и модельными испытаниями.

В зависимости от сочетания параметров внешнего двухфазного двухкомпонентного потока могут формироваться ледяные наросты типа изморозь или глянцевый лед. Наросты типа изморозь формируются в условиях низких температур и имеют, как правило, клинообразную форму с достаточно гладкой поверхностью. Наросты типа глянцевый лед формируются в условиях относительно высоких температур. Анализ физических явлений, происходящих в процессе формирования ледяного нароста, описан в [1, 2–5]. Течение жидкой пленки воды по поверхности льда обусловливает формирование разнообразных

и сложных ледяных форм: рогообразные и перьевые выступы, впадины и др. Некоторые характерные формы наростов показаны на рис. 1.

Для моделирования процесса формирования ледяных наростов обоих указанных типов впервые была предложена модель Мессинжера [1], разработанная для двумерного моделирования на основе баланса масс и теплового баланса. Для расчета обледенения трехмерных объектов была создана модифицированная модель течения жидких водяных пленок (SWIM – shallow water icing model) [8]. SWIM представляет собой модель на основе дифференциальных уравнений в частных производных и согласуется с теорией смазки. Существующие трехмерные программные комплексы (ПК) (Ansys FENSAP-ICE, FlowVision [9, 10] и др.) и двумерные расчетные методы ([11] и др.) основаны, как правило, на применении модели SWIM с учетом ее различных модификаций.

При расчете полей течения воздуха и капель могут применяться как двумерные [11], так и трехмерные [8—10] методы. В двумерных методах расчет коэффициентов улавливания обычно выполняется путем моделирования траекторий капель с использованием метода Лагранжа. В трехмерных методах предпочтителен расчет коэффициентов улавливания с использованием метода Эйлера [12].

Моделирование процесса частичного срыва жидкости с поверхности пленки производится либо удалением части воды из пленки без учета последующего выпадения [10], либо добавлением вторичных капель к основному потоку с возможностью дальнейшего их взаимодействия с поверхностью [9]. Считается, что термодинамические свойства вторичных капель и капель несущего потока одинаковы.

В уравнениях термодинамического баланса, используемых для расчета нарастания льда, вели-

чина местного коэффициента теплоотдачи с является определяющей [13]. Вычисление с производится либо с использованием корреляционных зависимостей [10], либо исходя из результатов расчета параметров пограничного слоя с учетом шероховатости поверхности формирующегося ледяного нароста [9]. В работах [8, 14] предложен способ моделирования шероховатости, учитывающий форму течения жидкости на поверхности льда (бугорки, ручейки, пленки), что позволяет существенно повысить точность расчета с.

Заключительный этап построения модели состоит в определении обновленной формы ледяного нароста, который может выполняться по технологии VOF (volume of fluid) [15] или с использованием более универсального подхода — путем автоматического создания новой поверхностной сетки для каждой новой формы льда [9, 16].

Следует отметить, что существующие программные комплексы и расчетные программы [9—11] вобрали в себя описанные выше наиболее передовые достижения в области расчетного моделирования процесса обледенения. Однако и они обладают рядом недостатков, выражающихся в повышенных погрешностях моделирования сложных форм ледяных наростов типа "хвоста омара" [11] или рогообразных [17]. Данные погрешности могут критическим образом влиять на расчетное предсказание изменения аэродинамических характеристик ЛА и отражаться на оценке эффективности работы противообледенительной системы в условиях обледенения.

Перечисленные погрешности в определении форм льда связаны с отсутствием точной математической модели формирования ледяного нароста, описывающей поведение трехфазной, двухкомпонентной среды с фазовыми переходами. Существующие модели по объективным

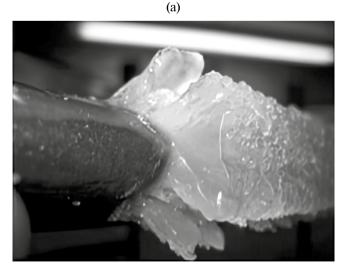




Рис. 1. Ледяные наросты типа "глянцевый лед": (а) рогообразный [6], (б) "хвост омара" [7].

причинам лишь частично отражают реальный физический процесс обледенения и поэтому обладают рядом недостатков. Гидравлические модели не в полной мере описывают реально существующие режимы течения воды на поверхности льда, расходные и скоростные параметры потока, срывы капель с поверхности и их вторичное выпадение. Это не позволяет с достаточной точностью рассчитать массообменные процессы на поверхности, определить ее шероховатость и рассчитать величины составляющих теплового баланса и, прежде всего, конвективной теплоотдачи. Не учитывается отличие термодинамических свойств вторичных капель от свойств переохлажденных капель несущего потока.

В настоящей статье предложена расчетная модель, позволяющая повысить точность расчета форм и размеров ледяных наростов, формирующихся в широком диапазоне атмосферных климатических условий, включая условия обледенения крупными переохлажденными каплями — замерзающая морось. Для верификации разработанной модели полученные результаты сравнивались с результатами расчетов, выполненных с использованием ПК Ansys FENSAP-ICE и ПК FlowVision. Валидация выполнялась путем сравнения с доступными экспериментальными данными.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЛЕДЕНЕНИЯ

Корректность описания процесса обледенения в предлагаемой расчетной модели обеспечивается учетом следующих физических процессов, сопровождающих формирование льда:

- моделирование внешнего двухфазного, двухкомпонентного потока с учетом выпадения частиц на поверхность [1, 8—11];
- моделирование трехфазной, двухкомпонентной среды с фазовыми переходами на поверхности тело—лед (течение, замерзание, испарение воды, сублимация/десублимация льда [1, 8–11]);
- моделирование геометрических макро-и микроформ, образующихся на поверхности льда в процессе его формирования (образование на поверхности капель, ручейков, волнистых пленок и т.д. оказывает влияние на процесс льдообразования за счет изменения коэффициента теплоотдачи [1, 8, 9], возможен процесс роста "перьев" на части ледяных отложений в условиях "смешанного льда", промежуточных между "изморозью" и "глянцевым" льдом [1, 8—10]);
- корректное моделирование местного коэффициента теплоотдачи с учетом макро- и микроструктуры поверхности тело—лед, учет шерохова-

тости (в [1, 8, 9] показано, что более интенсивное замерзание происходит при высоких значениях конвективной теплоотдачи);

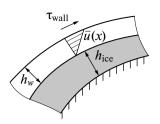
- частичный срыв капель с поверхности, унос во внешний поток и частичное вторичное выпадение на тело или лед, учет иного физического состояния срывающихся/выпадающих капель (возможное образование брызг в области соударения и аэродинамического срыва жидкой воды с поверхности важно при моделировании роста льда [1, 8]);
- перестроение сеток в соответствии с ростом/плавлением льда [18, 19].

При моделировании обледенения непрерывный нестационарный процесс формирования льда разбивается на последовательные временные шаги (слои), и задача решается в квазистационарной постановке. Данный подход применен практически во всех современных вычислительных комплексах [1, 8–11].

Входной информацией при выполнении расчетов является геометрическая модель рассматриваемого объекта, параметры аэродинамического потока (скорость, давление, температура) и климатические условия обледенения (водность потока LWC (liquid water content) и распределение капель по размерам). На каждом шаге по времени выполняется аэродинамический расчет обтекания рассматриваемого объекта с наросшим на нем льдом и расчет поля течения дисперсно-капельной фазы. По результатам аэродинамического расчета определяются местные коэффициенты теплоотдачи на поверхности тела. Расчет дисперсно-капельной фазы позволяет определить местные коэффициенты улавливания частиц поверхностью. Перечисленные расчеты выполнялись с помощью программного модуля (ПМ) Лазурит [20].

Величина местного коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  оказывает сильное влияние на процесс льдообразования [13], поэтому в предлагаемой расчетной модели уделено большое внимание доработке ПМ Лазурит, позволяющего с высокой точностью оценить  $\alpha$  для типичных форм ледяных наростов при различных уровнях шероховатости поверхности.

Известно, что форма течения жидкости по поверхности ледяного нароста оказывает существенное влияние на величину шероховатости [8, 14], поэтому используемая модель SWIM была доработана путем моделирования течения воды в форме бугорков, ручейков и жидких пленок. При этом использовалась модель шероховатости, аналогичная описанной в [14]. Вычисленная таким образом величина шероховатости использовалась в ПМ Лазурит для уточнения величины местного коэффициента теплоотдачи.



**Рис. 2.** Схема модели SWIM, используемая при моделировании течения жидкой пленки воды по поверхности ледяного нароста.

Поскольку в процессе формирования льда возможно образование брызг и срыва капель с поверхности пленки [1, 8], в предлагаемой модели учтена возможность потери устойчивости пленки при достижении критического сочетания толшины пленки и скорости внешнего потока. При моделировании массовой скорости уноса капель с поверхности жидкой пленки используются корреляционные зависимости, полученные в [21, 22], а размеры уносимых капель волы рассчитываются в соответствии с величиной критического числа Вебера для капли в воздушном потоке [23, 24]. Сорвавшиеся капли формируют поток вторичных капель, отдельный от основного несущего потока. Для расчета полей скоростей, концентраций и коэффициентов улавливания вторичных капель используется ПМ Лазурит.

При решении уравнений термодинамического баланса учитывается отличие термодинамических свойств капель вторичного потока и переохлажденных капель в несущем потоке. Капли вторичного потока являются недоохлажденными с температурой 0°C.

Поля величин параметров, полученных в результате аэродинамического расчета как первичного, так и вторичного потоков, затем используются для расчета процесса нарастания льда.

В основу термодинамической модели обледенения положена модифицированная модель те-

чения жидких водяных пленок SWIM [8], основанная на термодинамической модели [1].

Модель SWIM предполагает, что скорость пленки воды u является функцией от  $\tau_{wall}$  и y (направление, нормальное к стенке) (рис. 2). Чтобы упростить модель, принимается линейный вид профиля скорости по направлению y с условием прилипания на стенке (y = 0). Профиль скорости течения пленки рассчитывается на основании величины касательного напряжения на поверхности рассматриваемого объекта:

$$u(x,y) = \frac{y}{\mu_w} \tau_{\text{wall}}(x),$$

где  $x=(x_1,x_2)$  — криволинейные координаты на поверхности;  $\mu_w$  — вязкость жидкости, Па с. В расчетах по предлагаемой модели скорость пленки  $\bar{u}$  осредняется по координате y, давая следующее выражение:

$$\overline{u}(x) = \frac{h_w}{2\mu_w} \tau_{\text{wall}}(x).$$

Термодинамическая модель нарастания льда включает в себя изложенную выше модель течения пленки и представляет собой систему дифференциальных уравнений переноса с источниковыми членами. Схемы массового и энергетического балансов для контрольного объема на поверхности тела показаны на рис. 3.

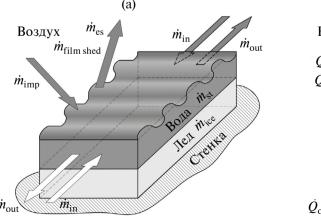
Уравнение сохранения массы

$$\rho_w \left[ \frac{\partial h_w}{\partial t} + \text{div}(\bar{u}h_w) \right] = \dot{m}_{\text{imp}} - \dot{m}_{\text{ice}} - \dot{m}_{\text{es}} - \dot{m}_{\text{filmshed}}$$
 (1)

представляет собой баланс массовых скоростей потоков воды в контрольном объеме на поверхности льда

$$\dot{m}_{\rm in} - \dot{m}_{\rm out} = \rho_w \operatorname{div}(\bar{u}h_w),$$

втекающих и вытекающих из контрольного объема;  $\dot{m}_{\rm st} = \rho_w \frac{\partial h_w}{\partial t}$  — накапливающихся в контрольном объеме;  $\dot{m}_{\rm imp} = \beta U_\infty LWC$  — выпадающих на



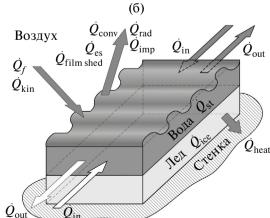


Рис. 3. Схемы массового (а) и энергетического (б) балансов для ячейки.

поверхность ( $\beta$  — коэффициент улавливания капель);  $\dot{m}_{\rm ice}$  — замерзающей воды;

$$\dot{m}_{\rm es} = \frac{0.7}{C_{p\,\rm air}} \alpha \left( \frac{p_{v\,\rm surf} - Rhp_{v\,e}}{p_e} \right)$$

— покидающих контрольный объем в результате испарения или сублимации [25];  $\dot{m}_{\rm film\,shed}$  — срывающихся с поверхности пленки [23, 24]. Это проиллюстрировано на рис. За. Здесь  $\rho$  — плотность,  $C_p$  — теплоемкость; индексы w, аіг относятся к стенке и воздуху соответственно.

Аналогично уравнение сохранения энергии записывается в виле

$$\rho_{w}(\overline{T}) \frac{\partial h_{w} C_{p,w}(\overline{T}) \overline{T}}{\partial t} + \rho_{w}(\overline{T}) \operatorname{div}(\overline{u} h_{w} C_{p,w}(\overline{T}) \overline{T}) = 
= \dot{Q}_{kin} + \dot{Q}_{ice} - \dot{Q}_{imp} - \dot{Q}_{es} - 
- \dot{Q}_{rad} - \dot{Q}_{conv} - \dot{Q}_{filmshed} + \dot{Q}_{heat}.$$
(2)

Первый член в левой части уравнения (2) представляет собой изменение энтальпии воды, находящейся в контрольном объеме. Второй член левой части выражает разность энтальпий втекающей и вытекающей воды. Перечисленные тепловые потоки (рис. 3б) уравновешиваются в правой части уравнения суммой следующих потоков:

• 
$$\dot{Q}_{
m ice} = egin{cases} \dot{m}_{
m ice} L_{
m fus} & ext{при } h_{\scriptscriptstyle W} > 0\,, \\ (\dot{m}_{
m ice} + \dot{m}_{
m es}) \! \left( L_{
m fus} - C_{\it p\, ice} \overline{T} 
ight) ext{при } h_{\scriptscriptstyle W} = 0 \end{cases}$$

— тепловой поток фазового перехода (замерзание воды/плавление льда) и охлаждения льда ( $L_{\rm fus}$  — теплота фазового перехода);

- $\dot{Q}_{
  m kin} = \dot{m}_{
  m imp} \frac{U_d^2}{2}$  кинетической энергии выпалающих капель волы:
- $\dot{Q}_{\mathrm{imp}} = \dot{m}_{\mathrm{imp}} C_{p\,w} \big( T_{\mathrm{ref}} T_d \big)$  охлаждения выпадающих капель воды;
- $\dot{Q}_{\mathrm{es}} = egin{cases} \dot{m}_{\mathrm{es}} \, L_{\mathrm{ev}} & \text{при} & h_w > 0 \,, \\ \dot{m}_{\mathrm{es}} \, L_{\mathrm{ev}} & \text{при} & h_w = 0 \end{cases}$  испаряющей-ся/сублимирующейся волы:
  - $\dot{Q}_{\rm rad} = \sigma_r \varepsilon \left( T_{\rm surf}^4 T_{\infty}^4 \right)$  излучения;
  - $\dot{Q}_{\rm conv} = \alpha (T_{\rm surf} T_e)$  конвекции;
- $\dot{Q}_{\mathrm{film\,shed}}=\dot{m}_{\mathrm{film\,shed}}C_{p\,w}\left(T_{\mathrm{surf}}-T_{\mathrm{ref}}\right)$  охлаждения за счет срывающихся с поверхности пленки капель воды;
- $\dot{Q}_{\text{heat}}$  поток тепла на дне контрольного объема (за счет нагрева поверхности от внутренних источников).

В уравнении (2)  $\overline{T} = T_{\text{surf}} - T_{\text{ref}}$ ,  $T_{\text{surf}}$  — температура поверхности льда,  $T_{\text{ref}} = 273.15^{\circ}\text{C}$ .

Приведенная математическая модель содержит два уравнения и три неизвестных  $\dot{m}_{\rm ice}$ ,  $T_{\rm surf}$ ,  $h_{\rm w}$ . Для каждой элементарной ячейки уравнения (1), (2) записываются в зависимости от состояния льда и воды на поверхности тела. Если в расчетной ячейке температура поверхности отрицательна  $T_{\rm surf} < 0^{\circ}{\rm C}$ , то пленка воды отсутствует —  $h_{\rm w} = 0$ . При положительной температуре поверхности  $T_{\rm surf} < 0^{\circ}{\rm C}$  отсутствует лед —  $\dot{m}_{\rm ice} = 0$ . При нулевой температуре  $T_{\rm surf} = 0^{\circ}{\rm C}$  на поверхности присутствуют лед и вода. Процедура определения физического состояния льда и воды в ячейке выполняется с использованием условий совместности

$$h_w \ge 0$$
,  $\dot{m}_{\text{ice}} \ge 0$ ,  
 $h_w \overline{T} \ge 0$ ,  $\dot{m}_{\text{ice}} \overline{T} \le 0$ .

Это позволяет замкнуть систему, уменьшив количество неизвестных до двух, поскольку одна из трех переменных задается в зависимости от состояния льда и воды на поверхности. Используя метод контрольных объемов для каждой элементарной ячейки, выражения (1), (2) можно записать в виде системы алгебраических уравнений. Для вычисления конвективных потоков массы и тепла между соседними ячейками используется противопотоковая схема Роу первого порядка [26].

На основании результатов расчета  $\dot{m}_{\rm ice}$  определяется поле толщин наросшего льда  $h_{\rm ice}$ , образовавшегося на поверхности за временной шаг. С использованием подходов [16] выполняется расчет обновленной сетки на поверхности тела, соответствующей новой форме ледяного нароста.

При переходе на следующий временной шаг расчет аэродинамического и дисперсного потоков выполняется с учетом изменения формы объекта, связанной с нарастанием льда, полученной на предыдущем временном шаге.

# ВЕРИФИКАЦИЯ И ВАЛИДАЦИЯ МОДЕЛИ ОБЛЕДЕНЕНИЯ

Корректность представленной выше математической модели проверена путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными. Для верификации и валидации предлагаемой модели выбирались такие внешние условия, при которых один из рассматриваемых эффектов оказывает наиболее сильное влияние на процесс формирования ледяного нароста, и это влияние может быть наиболее отчетливо зафиксировано измерительными приборами.

Моделирование течения пленки жидкой воды. Верификация и валидация модели SWIM выполнялась путем сравнения расчетной толщины пленки воды с данными эксперимента [27]

в условиях положительных температур окружающего воздуха, т.е. в отсутствие льдообразования. В эксперименте проводилось наблюдение за процессом формирования водяных капель на поверхности передней части полуцилиндрического профиля. Результаты сравнения показаны на рис. 4а. Размеры указаны в физических величинах, поскольку на данном этапе отсутствуют надежные модели безразмерного описания процесса обледенения в режиме глянцевого льда. Число Рейнольдса, вычисленное относительно скорости набегающего потока и размера капли, составляет Redrop = 99.1. Число Рейнольдса, вычисленное относительно скорости набегающего потока и диаметра полуцилиндрического профиля, составляет  $Re_{drop} = 251167$ . На рис. 4L - длина по образующей от передней критической точки полуцилиндрического профиля.

Расчет толщины пленки воды выполнялся с учетом срыва капель с поверхности [23, 24]. Массовая скорость потока воды, уносимой с поверхности пленки  $\dot{m}_{\rm film\ shed}$  (рис. 4г), вычислялась на основании числа  ${\rm Re}_{w\ film} = (\rho_w \bar{u} 2 h_w)/\mu_w$  плен-

ки (рис. 46) и разности числа Вебера  $\mathrm{We}_{w \; \mathrm{film}} = (\tau_{\mathrm{wall}} \, h_{w})/\sigma$  пленки и критического  $\mathrm{We}_{w \; \mathrm{film}}^*$ . Срыв капель наблюдается при  $\mathrm{We}_{w \; \mathrm{film}} - \mathrm{We}_{w \; \mathrm{film}}^* > 0$  на поверхности модели при  $|L| \ge 1$  мм.

Расчеты выполнялись на блочно-структурированной сетке с количеством ячеек 26400, величина  $Y^+$  первой пристеночной ячейки менее 1, минимальный размер ячейки -0.001 мм.

График значений толщины пленки воды, рассчитанной с использованием предлагаемой модели, имеет ярко выраженный максимум в районе передней критической точки. Толщина пленки воды в данной точке на 45 мкм (13%) ниже значений, полученных в эксперименте, в то время как результаты расчета с использованием программного комплекса Ansys FENSAP-ICE лежат на два порядка ниже экспериментальных данных, что нельзя объяснить погрешностью эксперимента. При удалении на 5—7 мм от передней критической точки высота пленки, рассчитанная в данной модели, постепенно уменьшается, оставаясь ниже экспериментальных значений, но значительно выше значений, рассчитанных с использованием

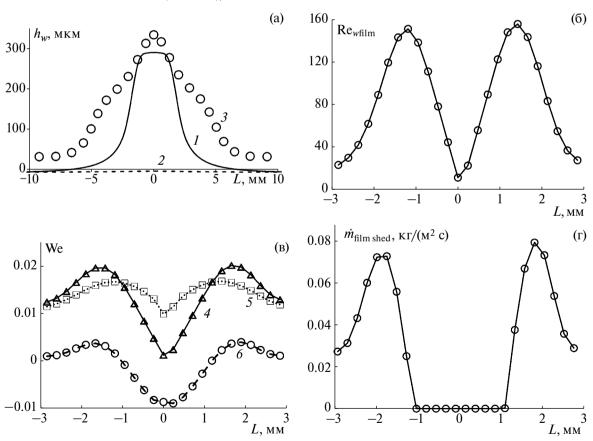


Рис. 4. Параметры пленки воды вблизи лобовой точки модели в режиме № 1 (табл. 1) [27]; (а) — толщина пленки воды; (б) — число  $Re_{w \, \text{film}}$  пленки; (в) — число Beбера; (г) — массовая скорость потока воды, уносимой с поверхности пленки  $m_{\text{film shed}}$ ; I — предлагаемая методика, 2 — ПК Ansys Fensap-Ice, 3 — эксперимент [27], 4 — число Beбера пленки, рассчитанное по величине касательного напряжения на поверхности; 5 — критическое число  $We^*_{w \, \text{film}}$  пленки [23, 24]; 6 —  $We_{w \, \text{film}}$  —  $We^*_{w \, \text{film}}$ .

Ansys FENSAP-ICE. В эксперименте [27] вода на поверхности существует не в виде пленки, а в виде отдельных капель различного размера. При сопоставлении расчетных данных с экспериментальными следует принимать во внимание тот факт, что расчетная модель пересчета капель в пленку воды вносит существенную погрешность в полученные экспериментально величины толщины пленки. В целом результаты расчета толщины пленки воды, выполненные с использованием предлагаемой расчетной модели, хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис. 4).

Выполненная верификация и валидация модели SWIM, заложенной в предлагаемую модель, демонстрирует лучшее совпадение с экспериментальными данными. Некоторое расхождение с экспериментальными данными объясняется несовершенством модели SWIM, которая предполагает течение гладкой пленки по поверхности, что не всегда соответствует физике процесса.

Моделирование тепломассообменных процессов при переходных режимах обледенения "глянцевый лед" — "изморозь". Рассмотрена адекватность описания теплогидравлических процессов, происходящих в сложных условиях обледенения, характеризующихся одновременным присутствием режимов "глянцевый лед" и "изморозь" на одном ледяном наросте. Выполнен расчет распределения температуры поверхности объекта при переходе от зоны течения жидкой пленки к зоне полного замерзания воды. Для валидации модели использовались экспериментальные данные термометрирования поверхности модельного цилиндра [28] на начальной стадии формирования льда (режим № 2 в табл. 1). В эксперименте моделировался переходный режим от течения жидкости к полному замерзанию выпадающей воды.

В расчетах использовалась расчетная сетка с параметрами, аналогичными описанным для расчета на рис. 4.

Полученные результаты расчета хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис. 5а) в области углов  $\pm 50^{\circ}$ . За пределами данной области наблюдается некоторое занижение расчетных

данных по сравнению с экспериментом. Очень важно, что предлагаемая расчетная модель хорошо предсказывает наличие жидкой пленки воды вблизи передней критической точки цилиндра, где реализуется режим обледенения "глянцевый лед", и температура поверхности равна 0°С, а также наличие зоны обледенения в режиме "изморозь" с температурой ниже 0°С в областях на удалении от передней критической точки.

Из результатов расчета ПК Ansys FENSAP-ICE следует существование жидкой пленки воды с температурой 0°С в обширной области поверхности цилиндра с угловым расстоянием ±50°. Это не соответствует экспериментальным данным [28] и свидетельствует о недостатках термодинамической модели, заложенной в ПК Ansys FENSAP-ICE.

Результаты валидации термодинамической модели, заложенной в предлагаемую расчетную модель, показали, что она позволяет физически обоснованно описывать область перехода от режима течения жидкой пленки "глянцевый лед" до режима полного замерзания выпадающей воды "изморозь".

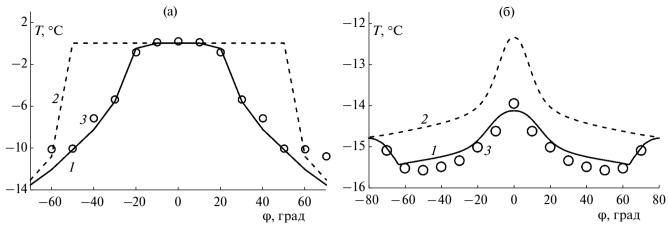
Моделирование тепломассообменных процессов при режиме обледенения "изморозь". Проверка точности расчета распределения температуры по поверхности объекта проводилась в условиях полного замерзания выпадающих капель воды на охлажденную поверхность. При этом температура всей поверхности объекта остается ниже 0°С. Для валидации модели использовались экспериментальные данные термометрирования поверхности модельного цилиндра [28] (табл. 2) на начальной стадии формирования льда в режиме "изморозь" — режим № 3 в табл. 1.

Расчетные данные температуры (рис. 56) свидетельствуют о том, что вся поверхность цилиндра охлаждена до температур значительно ниже 0°С и жидкая пленка воды на поверхности отсутствует. Наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных величин местных температур поверхности. Полученный результат свидетельствует о том, что заложенная

Таблина 1	Режимы	испытаний	OUPERTOR

№	Объект, размер, мм	Высота,	Скорость, м/с	Темпера- тура, °С	Водность, г/м <sup>3</sup>	MVD*, MKM	Продолжи- тельность об- леденения, с
1	передняя часть полуцилиндрического профиля Ø380, [27]	0	88.9	+5	0.25	15	_
2	цилиндр ∅150	735	80	-17	0.52	20	2.5
3	цилиндр ∅150	735	80	-17	0.52	20	1

<sup>\*</sup> *MVD* — медианный диаметр капель (диаметр капли, при котором половина объема воды находится в более крупных каплях и половина — в более мелких каплях).



**Рис. 5.** Температура поверхности цилиндра в зависимости от угла: (а) — условия "глянцевый лед" и "изморозь", режим № 2 (табл. 1); (б) — условия "изморозь", режим № 3 (табл. 1); I — результаты предлагаемой расчетной модели, 2 — ПК Ansys FENSAP-ICE, 3 — эксперимент [28].

термодинамическая модель физически обоснованно воспроизводит режим формирования льда "изморозь".

Значения температур, полученные с использованием ПК Ansys FENSAP-ICE, лежат выше экспериментальных значений (рис. 5б), что свидетельствует о недостаточном учете тепловых потерь (предположительно, связанных с сублимацией льда). Повышенная температура поверхности, полученная с использованием при расчетах ПК Ansys FENSAP-ICE, может привести к ошибочному предсказанию частичного растекания воды по поверхности льда. При этом вместо режима "изморозь", наблюдавшегося в эксперименте, может быть ошибочно получен режим "глянцевый лед" или переходный режим "изморозь" — "глянцевый лед".

Моделирование местного коэффициента теплоотдачи. При расчете формы ледяного нароста решающее значение имеет корректное моделирование тепломассообменных процессов, происходящих на поверхности льда. В [13] показано, что в типичных условиях формирования льда наибольший вклад в тепловой баланс вносят члены, связанные с тепловыделением фазового перехода выпадающих капель и с конвективным тепловым потоком, испарением и сублимацией. Тепло, приносимое падающими каплями, может быть вычислено достаточно точно, поскольку определяется условиями внешнего потока и ве-

личиной коэффициента улавливания капель  $\beta$ . Составляющие теплового баланса, обусловленные конвекцией, испарением и сублимацией, играют существенную роль в процессе формирования ледяного нароста, и определяются величиной  $\alpha$  на поверхности объекта, поэтому погрешности в определении  $\alpha$  могут негативно влиять на точность расчета формы ледяного нароста.

На поверхности льда в процессе ее формирования могут образовываться элементы сложных форм в виде неровностей, шероховатостей, "рогов", впадин и др. Традиционно отмечаются [29, 30] трудности расчета величины α на таких поверхностях. Применяемые методы расчета обледенения [8—11] страдают недостатками в оценках сложных форм ледяных наростов, например, рогообразных. Преодолеть данные трудности в предлагаемой модели обледенения удалось с помощью расчета местного коэффициента теплоотдачи ПМ Лазурит [20]. Основные элементы численного метода, лежащие в его основе, описаны в [31, 32].

Коэффициент теплоотдачи на стенке  $\alpha$  вычисляется на основании разности температуры восстановления  $T_e$  и температуры стенки  $T_w$  по формуле

$$\alpha = \frac{q_w}{T_w - T_e},$$

где  $q_w$  — тепловой поток на стенке.

Таблица 2. Режимы обледенения модельных цилиндров

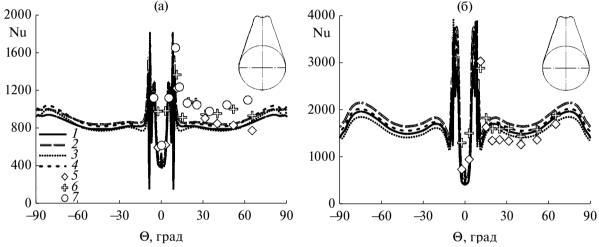
№	Объект, размер, мм	Высота, м	Скорость, м/с	Темпера- тура, °С	Водность, г/м <sup>3</sup>	<i>MVD</i> , mkm	Продолжи- тельность об- леденения, с
1	цилиндр ⊘58	1215	184	-18	0.527	21.53	377
2	цилиндр ∅58	3980	209.8	-29.9	0.178	12.6	886
_3	цилиндр ∅150	0	100	-5.5	0.4	27.5	450

С помощью описанного алгоритма выполнен расчет распределения α по поверхностям моделей характерных форм ледяных наростов [29, 30], которые могут образовываться на поверхностях летательных аппаратов в полетных условиях (рис. 6, 7). В процессе расчетов моделировалось обтекание воздушным потоком в наземных условиях при скорости 92 м/с и температуре +3°С. Сравнение результатов расчетов, выполненных с использованием представленной расчетной модели для различных форм ледяных наростов, с экспериментальными данными [29, 30] и с результатами расчетов, выполненных с помощью программного комплекса Ansys FENSAP-ICE, представлено на рис. 6, 7.

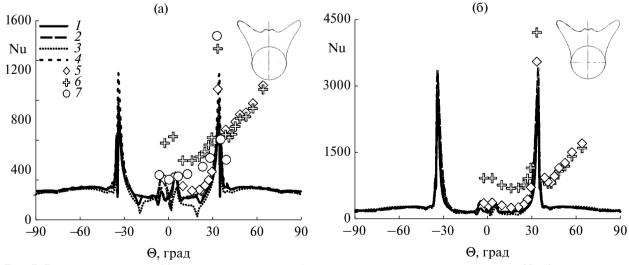
Для клиновидных и рогообразных форм ледяных наростов в литературных источниках имеются весьма достоверные эксперименталь-

ные данные [29, 30], содержащие информацию о распределении чисел Нуссельта Nu по поверхности моделей ледяных наростов и пригодные для валидации разрабатываемого метода расчета; погрешность измерения Nu в испытаниях составляла 6—10%. В работе [29] приведены данные по распределению местного коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  на поверхностях указанных выше моделей в ограниченном диапазоне чисел Рейнольдса от  $5 \times 10^4$  до  $1.8 \times 10^5$ . В [30] верхний предел скоростей был существенно расширен до чисел Рейнольдса  $5.3 \times 10^5$  с целью охвата реального диапазона скоростей полета авиационной техники.

Сравнивая результаты расчетов для клиновидного нароста на рис. 6а, 6б, можно говорить о хорошем согласовании результатов ПМ Лазурит как с экспериментальными данными, так



**Рис. 6.** Распределение чисел Nu по поверхности клиновидного ледяного нароста при скорости 92 м/с, температуре  $+3^{\circ}$ С; (а) — гладкая, (б) — шероховатая поверхность; I — результаты настоящей расчетной модели,  $I_t$  = 0.5%; 2 — 3.5%; 3 — ПК Ansys FENSAP-ICE [9],  $I_t$  = 0.5%; 4 — 3.5%; 5 — эксперименты [29],  $I_t$  = 0.5%; 6 — 3.5%; 7 — эксперименты [30].



**Рис. 7.** Распределение чисел Nu по поверхности рогообразного ледяного нароста при скорости 92 м/с, температуре  $+3^{\circ}$ ; (а) — гладкая, (б) — шероховатая поверхность; I —результаты настоящей расчетной модели,  $I_t = 0.5\%$ ; 2 - 3.5%; 3 - ПK Ansys FENSAP-ICE [9],  $I_t = 0.5\%$ ; 4 - 3.5%; 5 - эксперименты [29],  $I_t = 0.5\%$ ; 6 - 3.5%; 7 - эксперимент [30].

и с результатами расчетов с помощью ПК Ansys FENSAP-ICE. В окрестности точки торможения расчетные значения лежат несколько ниже экспериментальных, что может быть связано с конечной шириной изотермических пластин на поверхности модели в эксперименте. Поэтому экспериментальные значения будут "осреднены" по размеру этой пластины, а полученные в расчетах коэффициенты теплоотдачи определены для каждой точки геометрии.

Наблюдается некоторое несоответствие экспериментальных данных и расчетных распределений чисел Nu. полученных с использованием обоих программных комплексов для рогообразного нароста (рис. 7). Это может быть связано с формированием в области точки торможения двух низкоскоростных вихревых структур, которые приводят к предсказанию меньших, чем в эксперименте значений коэффициента теплоотдачи в этих зонах. Наибольшие отклонения от эксперимента характерны для больших отрывных зон за выступающими элементами ледяных наростов, поскольку стационарные методы расчета (RANS) не позволяют корректно описывать турбулентные течения в областях отрыва. Стоит заметить, что для вышеуказанных форм наростов усиление турбулизации внешнего потока практически не приводит к росту коэффициента теплоотдачи, а переход от гладкой поверхности к шероховатой интенсифицирует теплообмен преимущественно в области "рогов".

Результаты расчетов, выполненных с помощью ПМ Лазурит для гладких и шероховатых поверхностей, в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными, а характер распределения значений коэффициента теплоотдачи по поверхности ледяного нароста соответствует характеру кривых, полученных с помощью ПК Ansys FENSAP-ICE.

Таким образом, в предлагаемой модели обледенения при расчете величины местного коэффициента теплоотдачи учитывается как изменяющаяся во времени форма ледяного нароста, так и величина шероховатости на поверхности формирующегося льда. Это обеспечивает повышение точности расчетов прежде всего для сложных форм льдообразований на поверхностях летательных аппаратов в полетных условиях.

Моделирование форм ледяных наростов. Эффективность предложенной модели расчета демонстрируется путем сопоставления результатов расчета сложных форм ледяных наростов (клиновидных, рогообразных) на поверхности цилиндров с экспериментальными данными, полученными в различных условиях обледенения: "глянцевый лед", "изморозь". На рис. 8а представлены результаты расчетов в сравнении с дан-

ными экспериментов [33] и расчетов с использованием ПК Ansys FENSAP-ICE и ПК FlowVision.

При расчете форм льда использовалась блочно-структурированная сетка с параметрами, аналогичными указанным для расчета на рис. 4.

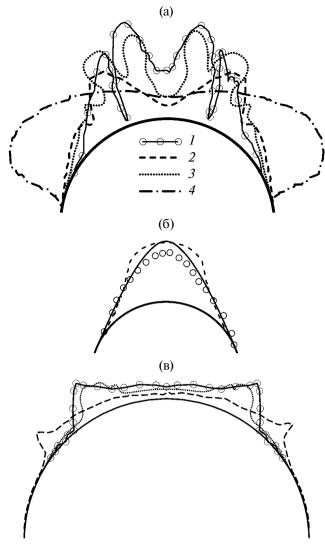
Результаты расчета формы льда с использованием предлагаемой модели позволяют достаточно точно определить положение "рога", протяженность зоны сплошного отложения льда и толщину льда в области за "рогом" (рис. 8а).

Недостатком в определении формы ледяного нароста является заниженная толщина льда в области передней критической точки (рис. 8а), что, предположительно, связано с заниженной величиной коэффициента теплоотдачи в данной области. Следует отметить, что этот недостаток наблюдается также и у рассмотренных ПК Ansys FENSAP-ICE и ПК FlowVision.

В области передней критической точки наблюдается повышенная величина коэффициента улавливания капель, поэтому малая толщина льда не может быть связана с недостатком жидкой воды, поступающей в указанную область. Вода перетекает в сопряженные области ледяного нароста без замерзания, что может быть связано с пониженной величиной α в данной области. Можно предположить, что погрешность в определении толщины ледяного нароста вблизи передней критической точки может быть обусловлена недостатками модели шероховатости, заложенной в рассмотренные программные комплексы [14].

На рис. 86, 8в представлены результаты расчетов форм льда, образующегося при режимах обледенения "глянцевый лед" и "изморозь", в сравнении с данными [33] и с результатами расчетов с использованием ПК Ansys FENSAP-ICE. При этом тестируется возможность использования предлагаемой модели для расчета форм льда в режимах, характеризующихся существенно различными механизмами протекания процессов обледенения.

В режиме "изморозь" (рис. 8б) переохлажденные капли, падающие на поверхность, практически мгновенно замерзают, не образуя жидкой пленки. В результате расчета получен ледяной нарост характерного клиновидного типа, что соответствует экспериментальным данным. Более пологая форма ледяного нароста в области передней критической точки, полученная при расчете с помощью ПК Ansys FENSAP-ICE, объясняется завышением температуры поверхности льда, как показано на рис. 5б. Повышенная температура, рассчитанная с помощью ПК Ansys FENSAP-ICE в режиме "изморозь", может привести к ошибочному предсказанию частичного растекания воды по



**Рис. 8.** Формы ледяных наростов при режимах №№ 1–3 (табл. 2): (а) — № 1, (б) — № 2, (в) — № 3; I — эксперимент [33], 2 — результаты ПК Ansys FENSAP-ICE [9], 3 — настоящей расчетной модели, 4 — ПК FlowVision [10].

поверхности льда с образованием клинообразного ледяного нароста с более пологой передней частью по сравнению с экспериментальными данными (рис. 8б).

На рис. 8в представлен режим "глянцевый лед", при котором на поверхности ледяного нароста существует пленка жидкой воды, растекающаяся в обе стороны от передней критической точки и постепенно замерзающая с образованием характерных ледяных наростов в виде "рогов". При расчетах с помощью предлагаемой модели получен характерный рогообразный нарост, который по форме, толщине льда и локализации "рогов" аналогичен наросту, полученному в эксперименте. По сравнению с экспериментальными данными ледяной нарост, рассчитанный с использованием ПК Ansys FENSAP-ICE,

характеризуется меньшей толщиной льда как в области передней критической точки, так и в области "рогов", а также более удаленным положением "рогов" относительно передней критической точки. Указанные отличия расчетной формы льда от полученной в эксперименте свидетельствуют о том, что термодинамическая модель, заложенная в ПК Ansys FENSAP-ICE, предсказывает пониженную теплоотдачу от поверхности льда, приводящую к уменьшению скорости формирования льда, и более протяженное растекание пленки воды по поверхности с образованием "рогов" большей ширины по сравнению с данными испытаний.

Практический интерес представляет возможность использования предлагаемой модели для расчета процесса обледенения в условиях крупных переохлажденных капель, характеризующихся средним медианным размером *MVD* порядка сотен микрометров. В указанных условиях локализация ледяных наростов может происходить за пределами зоны действия ПОС, что может привести к критическому ухудшению аэродинамических характеристик ЛА.

При верификации результаты, полученные с использованием предлагаемой расчетной модели, сравнивались с расчетами ПК Ansys FENSAP-ICE, который предназначен для выполнения расчета обледенения в крупнокапельном облаке. Для валидации результаты расчета сравнивались с экспериментальными данными [34], полученными в условиях "замерзающая морось" с нормированным спектром распределения капель (максимальный диаметр − 500 мкм), режимы №№ 1−4 табл. 3.

В режимах №№ 1—3 (табл. 3) оценивалось влияние размера капель и температуры воздуха на результирующую форму ледяного нароста. В режимах №№ 1 и 2, соответствующих условиям "изморозь" (температура —25°С), получены гладкие формы наростов, которые по форме и размерам хорошо соответствуют как экспериментальным данным, так и результатам расчетов с использованием ПК Ansys FENSAP-ICE (рис. 9). Не выявлено существенных преимуществ в определении толщины льда при использовании ПК Ansys FENSAP-ICE, учитывающего отскок и разбрызгивание крупных капель.

Режим № 3 отличается от режимов №№ 1 и 2 повышенной температурой воздушного потока. В испытаниях наблюдалось формирование неровностей и ледяных "перьев", которые образуются в результате течения жидких пленок, частичного уноса капель и вторичного выпадения на поверхность. Эти явления характерны для режима "глянцевый лед". В отличие от результатов испытаний, в расчетах с использованием

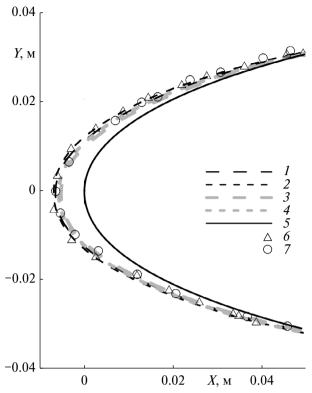
обеих расчетных моделей получены гладкие формы льда (рис. 10). Расхождение результатов расчетов с экспериментом наблюдается и для ПК Ansys FENSAP-ICE, что свидетельствует о том, что моделирования отскока и разбрызгивания крупных капель недостаточно для точного расчета сложных форм льда в режиме "глянцевый лед".

В режиме № 4 общий характер полученных форм ледяных наростов соответствует результатам расчетов ПК Ansys FENSAP-ICE, однако отличие от экспериментальных весьма существенное. Режим № 4 (рис. 10) отличается от режима № 3 повышенными скоростью воздушного потока и температурой торможения на поверхности. Оба данных параметра способствуют более интенсивному течению воды и ее частичному уносу с поверхности. Вероятно, как и в случае режима № 3, недостаточно точное моделирование явления уноса капель приводит к несоответствию расчетов экспериментальным данным.

Следует отметить, что даже в наиболее сложном режиме № 4 предлагаемая расчетная модель дает результат не хуже, чем ПК Ansys FENSAP-ICE, который специально предназначен для выполнения расчетов в крупнокапельном облаке. Расчет с помощью предлагаемой модели дает лучшие результаты для определения толщины и локализации "рогов" ледяного нароста, а также толщины льда вблизи передней критической точки. Это имеет большое практическое значение, поскольку ошибочное предсказание толщин "рогов" существенно влияет на точность вычисления аэродинамических характеристик объекта с учетом наросшего льда.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Предложена расчетная модель процесса обледенения (нарастания льда) на объектах различной формы при разных параметрах набегающего потока, соответствующих практическим потребно-



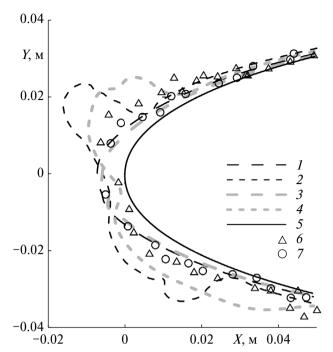
**Рис. 9.** Формы льда на профиле NACA0012 при режимах №№ 1, 2: I – результаты ПК Ansys FENSAP-ICE, режим № 1; 2 – № 2; 3 – предлагаемой расчетной модели, режим № 1; 4 – № 2; 5 – NACA0012; 6 – [34], режим № 1; 7 – № 2.

стям. В процессе расчета моделируется скорость и высота полета, температура окружающего воздуха, водность потока LWC и спектр размеров переохлажденных капель воды как монодисперсный, так и полидисперсный.

Верификация и валидация предложенной расчетной модели на модельных объектах показали хорошее соответствие экспериментальным данным и результатам расчетов с помощью других ПК как при моделировании гидродинамики течения пленки воды на поверхности ледяного нароста (по толщине пленки), так и при

Таблица 3. Режимы обледенения моделей

№	Объект, размер, мм	Высота,	Скорость, м/с	Темпера- тура, °С	Водность, $\Gamma/M^3$	MVD, mkm	Продолжи- тельность об- леденения, с
1	профиль NACA0012 хорда 0.8 м, угол атаки 2°	0	63	-25	0.3	40	450
2	профиль NACA0012 хорда 0.8 м, угол атаки 2°	0	63	-25	0.3	180	450
3	профиль NACA0012 хорда 0.8 м, угол атаки 2°	0	65	-10	0.3	104	450
4	профиль NACA0012 хорда 0.8 м, угол атаки 2°	0	163	-10	0.3	104	450



**Рис. 10.** Формы льда на профиле NACA0012 при режимах №№ 3, 4: I — результаты ПК Ansys FENSAPICE, режим № 3; 2 — № 4; 3 — предлагаемой расчетной модели, режим № 3; 4 — № 4; 5 — чистый профиль NACA0012; 6 — эксперимент [34], режим № 3; 7 — № 4.

описании тепломассообменных процессов, сопровождающих формирование льда. Продемонстрированы корректные результаты расчета распределения температур по поверхности объекта на начальной стадии формирования льда при режиме обледенения как "изморозь", так и при смешанном режиме обледенения "глянцевый лел" — "изморозь".

На основе анализа соотношения величин составляющих теплового баланса в типичных условиях обледенения выявлена определяющая роль конвективного теплового потока на процесс формирования льда. Предложен алгоритм расчета местного коэффициента теплоотдачи а на поверхностях ледяных наростов, основанный на использовании ПМ Лазурит. Результаты расчетов α, выполненных с помощью ПМ Лазурит для гладких и шероховатых поверхностей, в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными, а характер распределения значений коэффициента теплоотдачи по поверхности ледяного нароста соответствует характеру кривых, полученных с помощью программного комплекса Ansys FENSAP-ICE.

Предложенная модель расчета коэффициента теплоотдачи достоверно описывает величину а в наиболее проблемных областях поверхности ледяного нароста: около передней критической точки, в районе "рога" ледяного нароста. Наи-

большие отклонения от эксперимента характерны для крупных отрывных зон за "рогом", поскольку методы расчета (RANS) не позволяют точно описывать вихревые течения в этих областях.

Эффективность предложенной модели расчета обледенения продемонстрирована на примерах расчетов форм ледяных наростов как на поверхностях модельных элементов (мерные цилиндры), так и на поверхностях аэродинамических профилей. Расчеты выполнялись в условиях, характеризуемых широким спектром скоростей и температур потока, а также размеров капель, включая условия крупных переохлажденных капель "замерзающая морось".

Сравнение с результатами, выполненными с использованием иных ПК (Ansys FENSAP-ICE, FlowVision), показывает преимущества разработанной расчетной модели по точности определения форм, размеров и мест локализации ледяных наростов на элементах поверхностей авиационной техники. Предлагаемая расчетная модель позволяет более точно определить положение "рога" рогообразного нароста, протяженность зоны сплошного отложения льда, толщину льда в области за "рогом" рогообразного ледяного нароста.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Messinger B.L. Equilibrium Temperature of an Unheated Icing Surface as a Function of Airspeed // J. Aeronautical Sciences. 1953. V. 20. № 1. P. 29.
- Hansman R.J. Jr., Turnock S.R. Investigation of Surface Water Behavior During Glaze Ice Accretion // J. Aircraft. 1989. V. 26. P. 140.
- Bilanin A.J. Proposed Modifications to Ice Accretion Icing Scaling Theory // J. Aircraft. 1991. V. 28. P. 353.
- 4. *Hansman R.J. Jr., Yagamuchi K., Berkowitz B., Potap-czuk M.* Modeling of Surface Roughness Effects on Glaze Tee Accretion // J. Thermophysics. 1991. V. 5. P. 54.
- Hansman R.J.Jr., Breuer K.S., Hazan D. et al. Close-up Analysis of Aircraft Ice Accretion // AIAA Paper 1993— 0029, 1993.
- 6. *Palacios J.* Rotorcraft Research. 2013. https://www.aero.psu.edu/palacios/rotorcraft.html
- 7. *McAndrew I., Witcher K., Navarro E.* Glide Effects on Low Speed Unmanned Aerial Vehicles with Ice Formation // Int. J. Information Technology & Mechanical Engineering. 2016. V. 2. № 2. P. 1.
- 8. Bourgault Y., Beaugendre H., Habashi W.G. Development of a Shallow-water Icing Model in FENSAP-ICE // J. Aircraft. 2000. V. 37. № 4. P. 640.
- Программный комплекс Ansys FENSAP-ICE: Ice Accretion Simulation Software. 2019. https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fensap-ice
- 10. Программный комплекс FlowVision компании ООО "ТЕСИС". 2020. https://flowvision.ru/ru/
- 11. Алексеенко С.В., Приходько А.А. Численное моделирование обледенения цилиндра и профиля. Обзор

- моделей и результатов расчетов // Ученые записки ЦАГИ. 2013. Т. 44. № 6. С. 25.
- 12. *Hospers J., Hoeijmakers H.* Numerical Simulation of SLD ICE Accretions // SAE Technical Paper № 2011-38-0071. 2011.
- 13. *Guffond D., Hedde T.* Prediction of Ice Accretion: Comparison between the 2D and 3D Codes // La Recherche Aerospatiale. 1994. № 2. P. 103.
- 14. Ozcer I.A., Baruzzi G.S., Reid T., Habashi W.G., Fossati M., Croce G. FENSAP-ICE: Numerical Prediction of Ice Roughness Evolution, and its Effects on Ice Shapes // SAE Technical Paper № 2011-38-0024. 2011.
- 15. Сорокин К.Э., Бывальцев П.М., Аксенов А.А. и др. Численное моделирование обледенения в программном комплексе FlowVision // Компьютерные исследования и моделирование. 2020. Т. 12. № 1. С. 83.
- 16. *Tong X., Thompson D., Arnoldus Q., Collins E., Luke E.*Three-dimensional Surface Evolution and Mesh Deformation for Aircraft Icing Applications // J. Aircraft. 2017. V. 54. № 3. P. 1047.
- 17. Рыбаков А.А., Шумилин С.С., Горячев П.А., Горячев А.В. Разработка программного модуля Кристалл для 3D-расчета процесса обледенения элементов авиационной техники // Тез. докл. Национального суперкомпьютерного форума (НСКФ-2021). Россия, Переславль-Залесский: ИПС им. А.К. Айламазяна РАН, 2021.
- Huang J., Nie S., Cao Y., Yao Y., Yao J. Multistep Simulation for Three-dimensional Ice Accretion on an Aircraft Wing // AIAA 2016–1918. AIAA Modeling and Simulation Technologies Conference. San Diego, California, USA. 2016.
- 19. *Verdin P., Charpin J., Thompson C.* Multistep Results in ICECREMO2 // J. Aircraft. 2009. V. 46. № 5. P. 1607.
- Программный модуль компьютерного моделирования на основе уравнений RANS/URANS ("Лазурит-RANS"). Свид. гос. регистрации программы для ЭВМ № 2019661604. Дата регистрации: 04.09.2019.
- 21. *Авдеев Е.Е., Булович С.В., Горский Ю.А.* Анализ моделей уноса и осаждения капель в дисперсно-кольцевом режиме течения // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. Т. 25. № 2. С. 54.
- 22. Алипченков В.М., Зайчик Л.И., Зейгарник Ю.А., Соловьев С.Л., Стоник О.Г. Развитие трехжид-костной модели двухфазного потока для дисперсно-кольцевого режима течения в каналах.

- Осаждение и унос капель // ТВТ. 2002. Т. 40. № 5. С. 772.
- Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1, 2. М.: Наука, 1987.
- 24. Алипченков В.М., Зайчик Л.И., Зейгарник Ю.А., Соловьев С.Л., Стоник О.Г. Развитие трехжидкостной модели двухфазного потока для дисперсно-кольцевого режима течения в каналах. Размер капель // ТВТ. 2002. Т. 40. № 4. С. 641.
- Macarthur C., Keller J., Luers J. Mathematical Modeling of Ice Accretion on Airfoils // AIAA 82–0284. 20th Aerospace Sciences Meeting. Orlando, Florida, USA. 1982.
- Roe P.L. Characteristic-based Schemes for the Euler Equations // Annual Rev. Fluid Mech. 1986. V. 18. P. 337.
- 27. Olsen W., Walker E. Experimental Evidence for Modifying the Current Technical Model for Ice Accretion on Aircraft Surfaces // NASA T. Memorandum № 87184.
- 28. Антонов А.Н. и др. Экспериментальные и теоретические исследования тепловых потоков на поверхности цилиндра при образовании на ней льда рогообразной формы // Отчет № 6/03—1818 INTAS. Программа № 1818 INTAS. 2003.
- 29. Van Fossen G.J., Simoneau R.J., Olsen W.A., Shaw R.J. Heat Transfer Distribution Around Nominal Ice Accretion Shapes Formed on a Cylinder in the NASA Lewis Icing Research Tunnel // NASA T. Memorandum № 83557. 1984.
- 30. Antonov A.N., Goryachev A.V., Levchenko V.S. Study of Heat Exchange Process on Ice Buildup Surface // Proc. European Conf. Aerospace Sciences (EUCASS). 2005. 7 p.
- 31. *Любимов Д.А.* Разработка и применение эффективного RANS/ILES-метода для расчета сложных турбулентных струй // ТВТ. 2008. Т. 46. № 2. С. 271.
- 32. *Любимов Д.А*. Разработка и применение метода высокого разрешения для расчета струйных течений методом моделирования крупных вихрей // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 450.
- 33. Антонов А.Н., Петров С.Б., Горячев А.В. Калибровочные испытания стендов для проведения испытаний авиационной техники в условиях обледенения // Материалы V Минского международного форума "Тепломассообмен ММФ-2004". Тепломассообмен в двухфазных (парожидкостных) системах. Минск, 2004. С. 10.
- 34. *Puffing R*. Ice Genesis Icing Database. 2021. https://icing-database.eu/index.php

УЛК 536.20: 536.423

## РЕГУЛЯРНЫЕ ПУЛЬСАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ГРАФИТОВЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ ДЖОУЛЕВОМ НАГРЕВЕ

© 2024 г. В. П. Полищук\*, И. С. Самойлов\*\*, Р. Х. Амиров

 Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

 \*E-mail: polistchook@mail.ru

 \*\*E-mail: pulse@ihed.ras.ru

 Поступила в редакцию 11.07.2023 г.

 После доработки 14.11.2023 г.

 Принята к публикации 04.12.2023 г.

Описаны пульсации температуры, возникавшие после выдержки образцов в атмосфере аргона при температуре около 3 кK, когда для увеличения времени выдержки свыше  $\sim 1 \times 10^3$  с возрастание температуры образца компенсировалось ступенчатым уменьшением тока нагрева. Термограммы пульсаций представляли собой последовательность однотипных по форме импульсов длительностью 0.3-1 с; относительная амплитуда пульсаций температуры достигала  $\sim 1\%$ . Обсуждаются причины возникновения пульсаций.

## **DOI:** 10.31857/S0040364424020149

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Существование твердофазных превращений в графите при высоких температурах обычно подтверждается результатами анализов, которые выполняются на холодных образцах различными методами после окончания эксперимента. Однако при остывании возможно разрушение образовавшихся фаз, поэтому представляет интерес поиск свидетельств фазовых превращений непосредственно при высокой температуре. Такими свидетельствами могут являться особенности поведения температуры образца во время эксперимента. Данная работа посвящена рассмотрению нетривиальных термограмм, зарегистрированных в течение длительной высокотемпературной выдержки графита.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В экспериментах [1-3] исследовались твердофазные превращения в графите, нагреваемом током в атмосфере аргона. В данных экспериментах ток нагрева ступенчато увеличивался, пока температура образца не достигала  $2.7-2.9~\rm kK$ , после чего ток оставался фиксированным в течение  $\sim 10^3~\rm c$ . Во время выдержки происходил монотонный рост напряжения на образце и его температуры, объясняемый увеличением удельного сопротивления графита [1-3]. Если температура образца достигала  $\cong 3.3~\rm kK$ , то он разрушался, и возникал дуговой разряд [4-6]. Поэтому если предполагалось сохранение целостности образца, то после достижения температуры  $3.1-3.2~\rm kK$ 

его нагрев в большинстве случаев прекращался. Было также проведено несколько экспериментов с многоступенчатой выдержкой, когда после достижения температуры  $\sim 3.0~\rm kK$  ток через образец уменьшался так, чтобы температура образца снизилась на  $\sim 0.2~\rm kK$ ; после этого выдержка образца продолжалась при новом значении тока. При такой схеме эксперимента было зафиксировано появление пульсаций температуры поверхности образца, имевших регулярный вид. Целью данной работы является анализ характеристик этих пульсаций и возможных механизмов их возникновения.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И СИСТЕМА ДИАГНОСТИКИ

Использовалась установка, описанная в работах [1—3]. Образцы изготавливались из стержней спектрального графита, который применяется в электродуговом эталоне яркости. Суммарное содержание примесей в спектральном графите — менее 0.01%, его удельное сопротивление при комнатной температуре  $\rho_{e0}=11\,$  мкм Ом, плотность  $\rho_d=1.7\,$  г/см $^3$ . Длина образцов —  $80\,$  мм, исходный диаметр стержня —  $6\,$  мм. В центральной части образца выполнена проточка диаметром  $d_0\cong 3\,$  мм и длиной  $20\,$  мм. Образцы фиксировались горизонтально в молибденовых держателях, защищавшихся графитовыми экранами от теплового излучения образца.

Эксперименты проводились в вакуумной камере, заполненной аргоном с объемной долей

примесей менее 0.01%. Обсуждаемые эксперименты начались при давлении аргона 49—51 кПа, за время эксперимента давление в камере из-за ее нагрева возрастало на  $\cong$ 5%. Для нагрева образцов использовался сетевой источник питания на основе трехфазного выпрямителя с выходным напряжением 380 В и максимальным током 220 А. Величина тока устанавливалась реостатом с водяным охлаждением.

Регистрировались ток *I* через образец и напряжение на токоподводах. Яркостная температура образца в наиболее горячем месте, находящемся в центре проточки, измерялась пирометром IS-140 на длине волны 0.9 мкм с пространственным и временным разрешениями 0.9 мм и 10 мс соответственно. Погрешность измерений температуры была менее 0.5%. Продольная неоднородность температуры проточки в центральной ее части на длине 10 мм в отсутствии пульсаций и при одноступенчатом нагреве не превышала 5%.

Истинная температура определялась на основании данных [4] о спектральной степени черноты используемого графита. При максимальной температуре образцов, около  $3.2~{\rm kK}$ , истинная температура T превышала яркостную на  $0.15~{\rm kK}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице приведены условия четырех экспериментов, в которых наблюдались регулярные пульсации температуры. Диаметр проточки образцов  $d_0$  был в диапазоне от 2.98 до 3.28 мм. В таблице указаны: ток в образце, диапазоны изменений температуры и напряжения на образце за время выдержки  $t_e$  при фиксированном токе, значения температуры  $T_i$ , при которой появля-

лись пульсации. Термограммы возникновения пульсаций в трех экспериментах приведены на рис. 1. На этом рисунке и на последующих по оси абсцисс приведено реальное время, которое отсчитывалось с момента начала регистрации температуры образца пирометром, что происходило после достижения температурой ~ 1.2 кК примерно через 3 мин после начала эксперимента.

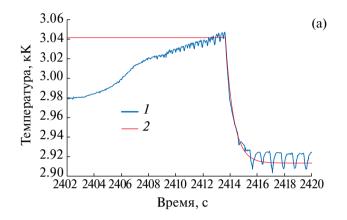
В двух экспериментах (№№ 154, 167) выдержка закончилась разрушением образца и возникновением дуги, два других образца (№№ 152, 153) сломались при разборке. Отметим, что если выдержка проводилась при одном значении тока, то образец после эксперимента обычно сохранялся. Если выдержка проводилась в две или три стадии при уменьшающихся значениях тока, то образец при демонтаже разделялся на две части. При многоступенчатой выдержке увеличивалась неоднородность свечения образца: в центральной его части образовывалась более яркая область шириной ~ 5 мм.

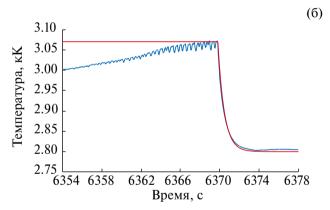
Поясним данные таблицы на примере образца № 167. В течение  $t_e = 1650$  с образец нагревался током 143 A, за это время температура образца увеличилась с 2.83 до 3.04 кK, а напряжение на нем с 11 до 11.7 В. Затем ток уменьшался до 125 A: за  $t_e = 760$  с температура увеличилась с 2.82 до 3.05 кK, при температуре  $T_i = 3.02$  кK появились пульсации температуры (рис. 1а). После уменьшения тока до 115 A температура образца снизилась до 2.91 кK. При этом токе за  $t_e = 90$  с температура увеличилась до 3.17 кK. Когда ток был снижен до 100 A, температура образца упала до 2.84 кK. За  $t_e = 10$  с эта температура увеличилась до 3.1 кK, при этом значении температуры образец разрушился и возникла дуга.

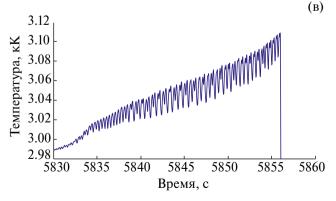
Условия экспериментов, в которых наблюдались пульсации температуры

№ образца	I, A	Время выдержки $t_e$ , с	Температура, кК	Напряжение, В	Температура появления пульсаций $T_i$ , кК	Период пульсаций $T_p$ , с
167	143 125 115 100	1650 760 90 10	2.83-3.04 2.91-3.05 2.91-3.17 2.84-3.1	11.0–11.7 10.7 9.8	3.02 2.91	0.25-0.4 ~1.5
154	168 163 137 119	840 600 2210 123	2.91-2.95 2.93-3.01 2.79-3.11 2.87-3.1	10.67-11.33 11.52-11.93 10.85-11.40 9.73	3.02 2.88	0.3-0.4 ~4
153	155 127 110	1430 4180 130	2.91-3.11 2.77-3.06 2.80-2.85	10.16–11.26 9.5–10.0 8.66	3.02 2.82	0.4 ~6
152	152 125	2100 3280	2.88-3.10 2.76-3.10	9.62-10.44 8.95-9.2	3.01	0.6-0.8

Термограмма пульсаций устанавливалась за 3-10 с (рис. 1). Зависимость температуры от времени можно приближенно представить в виде последовательности однотипных фрагментов, имеющих вид перевернутой буквы W. За период пульсаций  $T_p$  здесь принят интервал времени между крайними минимумами температуры, а под относительной амплитудой пульсации  $A_p$  отношение диапазона изменения температуры образца  $\Delta T$  за ее период к его средней температуре  $T(A_p = 100 \times \Delta T/T)$ . В разных экспериментах на начальной стадии период  $T_p$  изменялся в диапа-







**Рис. 1.** Возникновение пульсаций температуры (а) для образца № 167: I — эксперимент, 2 — аппроксимация (1) при  $t_r$  = 0.6 c; (б) № 153: I — эксперимент, 2 — аппроксимация (1) при  $t_r$  = 0.61 c; (в) № 152.

зоне от 0.3 до 0.8 с. Минимальный период пульсаций, около 0.3 с, зафиксирован в эксперименте с образцом № 167, в котором длительность выдержки при высокой температуре была примерно вдвое меньше, чем для образцов №№ 152 и 153. В эксперименте с образцом № 152 за 20 с выдержки температура увеличилась с 3.0 до 3.08 кК, при этом период пульсаций уменьшился с 0.7 до 0.4 с. Значения периодов пульсаций на начальной стадии приведены в таблице.

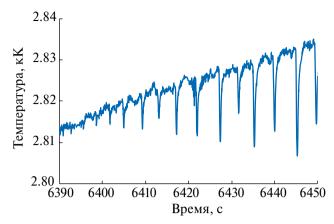
Формирование возникших пульсаций сопровождалось увеличением их амплитуды  $A_p$ , которая могла достигать 0.8% (№ 153, рис. 16). По мере возрастания температуры образца амплитуда пульсаций начинала уменьшаться (№ 152, рис. 1в).

Во всех экспериментах пульсации возникали при температуре около  $3.0~\rm kK$ . За  $\sim 3~\rm c$  до возникновения пульсаций фиксировалось увеличение скорости роста температуры образца, что особенно заметно на рис. 1a.

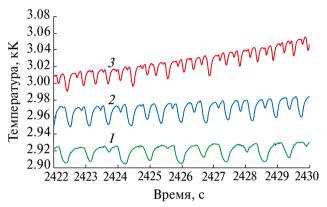
В эксперименте с образцом № 152 ток через образец выключался вскоре после появления пульсаций, в других экспериментах ток уменьшался постепенно. При этом для образца № 167 после уменьшения тока со 125 до 115 А пульсации температуры сохранились (рис. 1а), а для двух других образцов (№№ 153 и 154) исчезли, однако затем они возобновились. В таблице приведены значения периода пульсаций после их повторного появления. Это произошло через ~ 30 с после уменьшения тока, когда температура образца № 153 увеличилась с 2.80 до 2.82 кК, а образца № 154 — с 2.86 до 2.88 кК.

На рис. 2 приведена термограмма возобновившихся пульсаций в эксперименте с образцом № 153. В этом эксперименте амплитуда пульсаций достигала 1.3%. Когда температура образца увеличилась до 2.85 кK, ток был уменьшен до 100 A, что вызвало снижение температуры до 2.67 кK и исчезновение ее пульсаций. При этом токе за  $\sim 10^2$  с температура достигала 2.69 кK, но этого увеличения оказалось недостаточно для возобновления пульсаций. Для сравнения в эксперименте с образцом № 167 пульсации не пропали, когда после уменьшения тока температура образца снизилась до 2.92 кK (рис. 1а).

После возобновления пульсаций заметно изменился их вид и значительно увеличились их период и амплитуда  $A_p$ . Для образца № 167 после снижения тока амплитуда  $A_p$  увеличилась с 0.3 до 0.6%. По мере роста температуры образца во время выдержки период и амплитуда пульсаций постепенно уменьшались. На рис. 3 приведены три термограммы образца № 167 при токе 115 А. На нижней термограмме углы у перевернутой буквы W выглядят сглаженными, со временем они становятся более острыми. На



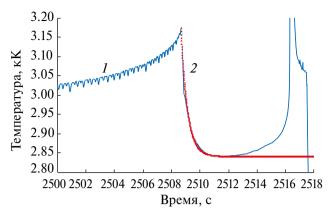
**Рис. 2.** Возобновление пульсаций при токе 110 А для образца № 153.



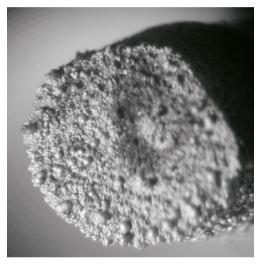
**Рис. 3.** Термограммы образца № 167 при токе 115 А: I — термограммы с реальным временем, 2 — через 56 с, 3 — через 74 с после окончания термограммы I.

нижней термограмме период пульсаций изменялся в диапазоне от 1.2 до 1.9 с, на верхней термограмме он уменьшался с 0.6 до 0.3 с. По мере увеличения температуры образца также снижалась амплитуда пульсаций. Таким образом, со временем их форма приближалась к исходной (рис. 1а).

На рис. 4 приведена термограмма образца № 167 на заключительной стадии эксперимента. По мере увеличения температуры амплитуда пульсаций уменьшала сь и при температуре образца около 3.17 кК они исчезли и больше не появлялись. После снижения тока до 100 А температура образца упала до 2.84 кК, затем за ~7 с она увеличилась до ~3.1 кК. При этой температуре образец разрушался и возникала дуга, горевшая около 2 с. На рис. 5 приведена фотография части образца, которая после возникновения дуги являлась ее анодом. На поверхности видны застывшие полусферические образования размером ~0.2 мм, образование которых может быть связано с появлением жидкого углерода. Другие свидетельства плавления графита при температуре около 3.2 кК приведены в работах [4-6].



**Рис. 4.** Термограмма для образца № 167 при уменьшении тока с 115 до 100 А: I — эксперимент, 2 — аппроксимация (1) при  $t_r$  = 0.45 с.



**Рис. 5.** Фотография разлома образца № 167 после воздействия дуги.

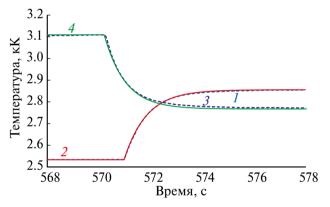
Для прояснения механизма возникновения пульсаций оценим характерные времена релаксации температуры образца при изменении условий нагрева из экспериментальных термограмм при изменении тока. Зависимость температуры от времени в переходном режиме T(t) имеет вид

$$T(t) = T_2 + (T_1 - T_2) \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right), \tag{1}$$

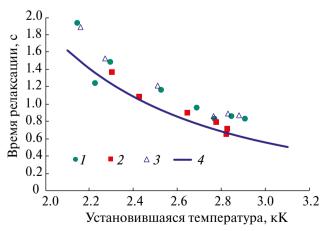
где  $T_1$ ,  $T_2$  — установившиеся значения температуры образца при начальном  $I_1$  и измененном  $I_2$  токе нагрева;  $t_r$  — время релаксации, которое определялось из эксперимента. Время релаксации выбиралось так, чтобы минимизировать отличие экспериментальных и рассчитанных значений температуры в течение  $\sim 10$  с после переключения тока. Начало переходного режима отсчитывалось с того момента, когда температура образца начинала отличаться от температуры  $T_1$  на  $\sim 0.03\%$  (или на  $\sim 1$  K).

На рис. 6 в реальном времени приведена термограммы образца № 153 после увеличения тока со 126 до 152 А. На этом же рисунке приведена термограмма при уменьшении тока со 155 до 127 А. Перед снижением тока образец выдерживался в течение  $\sim 1.5 \times 10^3$  с, за это время его температура увеличилась на  $\sim 0.15$  кК. На рис. 6 также приведены аппроксимации экспериментальных данных соотношением (1). Время релаксации  $t_r$  при уменьшении и увеличении тока составило 0.83 и 0.85 с соответственно. Значения температуры в переходных режимах, рассчитанные по формуле (1), практически совпадают с результатами измерений. Погрешность определения времени релаксации  $t_r$ , по оценкам, не превышала 10%.

На рис. 7 для трех экспериментов приведена зависимость времени релаксации от установившейся температуры. Эти данные получены до появления пульсаций либо после их исчезновения после снижения тока. Отметим, что длительность переключения тока в образце была в ~50 раз меньше характерного времени релаксации.



**Рис. 6.** Термограммы образца № 153 при увеличении (1, 2) и уменьшении тока (3, 4): 1, 3 — эксперимент; 2, 4 — аппроксимация (1).



**Рис. 7.** Зависимости времени релаксации от установившейся температуры образца: 1 — образец № 153, 2 — № 167, 3 — № 152, 4 — расчет по формуле (8).

На фоне «пульсирующей» температуры время ее релаксации при переключении тока заметно уменьшилось по сравнению с данными на рис. 7. Об этом свилетельствуют представленные на рис. 1а (№ 167), 1б (№ 153) и 4 (№ 167) термограммы, рассчитанные по формуле (1) времена релаксации для этих экспериментов составляли соответственно 0.6, 0.61 и 0.45 с. Для этих трех режимов значение установившейся температуры  $T_2$  изменялось в диапазоне от 2.8 кK (рис. 1б) до 2.91 кК (рис. 1а). До возникновения пульсаций при таких значениях температуры  $T_2$  среднее время релаксации составляло около 0.8 с, т.е. на фоне пульсаций время релаксации снизилось как минимум на 30%. Особенно сильно время релаксации уменьшилось перед разрушением образца и возникновением дуги (рис. 4). После прекрашения пульсаций время релаксации практически возвращалось к прежним значениям. Однако заметно ухудшилось согласие между измеренными термограммами и их аппроксимациями, рассчитанными по формуле (1). Аппроксимация (1) удовлетворительно описывает изменение температуры образца после прекращения пульсаций только в течение времени  $\sim t_r$ , затем темп изменения измеренной температуры заметно уменьшался.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Время релаксации.** В первом приближении изза симметрии образца в центре проточки можно пренебречь градиентом температуры вдольего оси, поэтому распределение температуры T(r,t) по сечению образца после изменения тока находится по уравнению баланса энергии [7]

$$c_p \rho_d \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial T}{\partial r} + \rho_e j^2.$$
 (2)

Здесь  $c_p$ ,  $\lambda$  — теплоемкость и теплопроводность графита;  $j=4I/(\pi d_0^2)$  — плотность тока. Принято, что значение тока в образце с  $I_1$  на  $I_2$  изменялось мгновенно.

Граничное условие на боковой поверхности образца ( $r = d_0/2$ ) имеет вид

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = -\varepsilon_t \sigma_0 T^4, \tag{3}$$

где  $\varepsilon_t$  — степень черноты графита,  $\sigma_0$  — постоянная Стефана—Больцмана. Зависимостью свойств графита от температуры пренебрегалось.

Из уравнения (2) и граничного условия (3) следует, что установившиеся значения температуры поверхности образца  $T_2$  и в его центре T(0) находятся по соотношениям

$$T_2 = \left(\frac{4\rho_e I_2^2}{\pi^2 d_0^3 \sigma_0 \varepsilon_t}\right)^{0.25} \tag{4}$$

$$T(0) = T_2 + \frac{\rho_e I_2^2}{\pi^2 d_0^2 \lambda}.$$
 (5)

Значения температуры поверхности образца и на его оси, рассчитанные по формулам (4), (5), определяют установившееся распределение температуры по сечению образца  $T_2(r)$  в виде квадратичной параболы. Значения температуры поверхности образца и на его оси, рассчитанные по формулам (4), (5) при токе  $I_1$ , задают начальное условие  $T_1(r)$  для уравнения (2).

Сравнительно просто время релаксации  $t_r$  находится, если пренебречь перепадом температуры по сечению образца. В этом приближении уравнение (2) принимает вид интегрального баланса энергии

$$c_{p}\rho_{d}\frac{\pi d_{0}^{2}}{4}\dot{T} =$$

$$= I_{2}^{2}\rho_{e}\frac{4}{\pi d_{0}^{2}} - \varepsilon_{t}\sigma_{0}\pi d_{0}T^{4}.$$
(6)

Уравнение (6) в безразмерных переменных  $\theta = T/T_2$ ,  $\tau = t/t_0$  принимает вид

$$\dot{\theta} = 1 - \theta^4. \tag{7}$$

Масштаб времени  $t_0$  в уравнении (7) определяется соотношением

$$t_0 = \frac{d_0 c_p \rho_d}{4\varepsilon_t \sigma_0 T_2^3}.$$

Уравнение (7) интегрируется в квадратурах, но для определения времени релаксации  $t_r$  достаточно ограничиться решением линеаризованного уравнения (7) при  $t \gg t_0$ , когда значение  $\theta$  стремится к единице. В этом случае для времени релаксации получается соотношение

$$t_r = 0.25t_0. (8)$$

На рис. 7 приведены значения времени релаксации, рассчитанные по формуле (8). Для теплоемкости графита принималось значение 2.2 кДж/(кг град) [8], для степени черноты  $\varepsilon_t = 0.85$  [1], диаметр проточки  $d_0$  у всех образцов считался равным 3.1 мм. Различие между измеренными и рассчитанными значениями времени релаксации — менее 30%, но почти все экспериментальные значения превышают теоретические. По-видимому, это расхождение связано с неоднородностью температуры по сечению образца, которая описывается уравнением (2).

Решение уравнения (2) можно представить в виде суммы установившегося профиля температуры  $T_2(r)$  и затухающего слагаемого U(r, t), для которого справедливо уравнение (2) при j = 0. Если слагаемое U(r, t) мало по сравнению с  $T_2(r)$ ,

то граничное условие (3) приближенно переходит в граничное условие третьего рода [7]:

$$\lambda \frac{\partial U}{\partial r} = -\alpha U, \tag{9}$$

где коэффициент «теплопередачи»  $\alpha$  находится по соотношению ( $T_2 = T_2(d_0/2)$ )

$$\alpha = 4\varepsilon_t \sigma_0 T_2^3. \tag{10}$$

Решение уравнения (2) для U(r, t) с граничным условием (9) может быть получено методом разделения переменных [7]:

$$U(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n J_0 \left( \mu_n \frac{2r}{d_0} \right) \exp \left( -\mu_n^2 \frac{4 a_t t}{d_0^2} \right).$$
 (11)

Здесь  $a_t$  — коэффициент температуропроводности графита,  $a_t = \lambda/(\rho_d c_p)$ ;  $C_n$  — амплитуды, определяемые из начальных условий,  $J_0$  — функция Бесселя первого рода нулевого порядка,  $\mu_n$  — собственные значения, являющиеся корнями уравнения [7]

$$\frac{J_0\left(\mu_n\right)}{J_1\left(\mu_n\right)} = \frac{\mu_n}{\text{Bi}}.$$
 (12)

где  $J_1$  — функция Бесселя первого рода первого порядка, Ві — критерий Био [7]:

$$Bi = \frac{\alpha d_0}{2\lambda}.$$
 (13)

Из формулы (11) для времени релаксации  $t_r$  выводится соотношение

$$t_r = \frac{d_0^2}{4 a_r \mu_1^2}. (14)$$

Из соотношений (10), (12)—(14) следует, что если критерий Био мал (Bi  $\leq$  0.3), то формула (14) переходит в формулу (8), т. е. время релаксации не зависит от коэффициента теплопроводности  $\lambda$ .

Из приведенных выше соотношений и измеренных значений  $t_r$  можно оценить коэффициент теплопроводности графита. Погрешность одномерного приближения (2) уменьшается с ростом температуры, так как поток тепла, отводимый из центральной части образца теплопроводностью, пропорционален температуре  $T_2$ , а отводимый тепловым излучением — пропорционален  $T_2^4$ . Поэтому для оценки коэффициента  $\lambda$  использовались режимы на рис. 7, в которых установившееся значение температуры  $T_2$  превышало 2.5 кК. При изменении температуры  $\overline{T}_2$  в пределах от 2.6до 2.9 кК полученные значения коэффициента теплопроводности лежат в диапазоне от 6 до 10 Вт/(м К). Погрешность оценки коэффициента теплопроводности оценивается в ~30%. При характерном значении коэффициента теплопроводности λ ≈ 8 Вт/(м К) коэффициент температуропроводности графита  $a_t \sim 2 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{c}$ .

Пульсации температуры. Первоначально пульсации возникали при температуре около 3.0 кК, при этом за ~3 с до их появления увеличивалась скорость роста температуры образиа, что проявилось в дополнительном приращении температуры, составлявшем около 0.3% (таблица). В условиях экспериментов электрическая мошность. выделяющаяся в образце, отводилась в основном тепловым излучением, поэтому перед возникновением пульсаций эта мощность локально увеличилась на ~1%. Ускоренный рост температуры свидетельствует о местном увеличении электросопротивления образца, которое может объясняться появлением в нем микротрещин либо образованием углеродных фаз, обладающих низкой электропроводностью. В принципе, возможно сочетание обоих факторов. Регистрируемый рост температуры может быть также связан с изменением спектральной степени черноты образца вследствие твердотельных фазовых превращений углерода.

Упомянутое ранее разрушение образцов при демонтаже может быть связано с появлением микротрещин. Отметим также, что по оценкам, приведенным в работе [9], образцы в условиях рассматриваемых экспериментов подвержены значительным термическим напряжениям. Образованию микротрещин при многостадийном нагреве может также способствовать свойство графита, нагретого до температуры свыше 2.7 кК, сохранять остаточное удлинение при уменьшении температуры [8]. С другой стороны, при температуре около 3 кК улучшается пластичность графита [8], это должно способствовать «залечиванию» дефектов, образовавшихся в образце. Поэтому предположение о связи пульсаций температуры с фазовыми переходами в графите представляется более обоснованным. Косвенным подтверждением существования подобной связи является тот факт, что во всех четырех экспериментах пульсации впервые появлялись при одной и той же температуре.

К моменту возникновения пульсаций значительно возрастало удельное сопротивление образца о. Относительное увеличение локального сопротивления за все время многоступенчатой выдержки можно оценить по соотношению (4) на основании данных, приведенных в таблице. Из этих оценок следует, что к моменту возникновения пульсаций у всех четырех образцов относительное увеличение локального удельного сопротивления составляло от 70 до 80%. При одноступенчатой выдержке увеличение локального удельного сопротивления было менее 50% [1-3]. Увеличение удельного сопротивления может быть связано с образованием углеродных фаз с низкой электропроводностью. В качестве таких фаз могут рассматриваться карбин и кубический алмаз, наличие которых в графитовых образцах после длительной выдержки при температуре около 3.5 кК было обнаружено в работе [10]. В соответствии с фазовой диаграммой углерода, предложенной в [11], графит переходит в карбин при температуре свыше 2.6 кК. Твердофазный переход графит—карбин сопровождается выделением тепла [10].

В экспериментах [1—3] после длительной высокотемпературной выдержки было зафиксировано образование карбина и получены косвенные свидетельства появления алмазной фазы. Отметим, что в данной работе рассматриваются образцы, которые были подвергнуты более «жесткой» высокотемпературной выдержке по сравнению с образцами, исследованными в [1—3]. Поэтому можно ожидать более высокой интенсивности твердофазных превращений в образцах, в которых наблюдались пульсации температуры, особенно с учетом многоступенчатого режима нагрева.

Увеличение удельного электросопротивления также может быть связано с локальным плавлением графита. Температура на оси образца T(0) в момент возникновения первых пульсаций, рассчитанная по формуле (5) при  $\lambda \approx 8$  Вт/(м K), составляла  $\sim 3.4$  кК. В экспериментах [4—6] расплав углерода появлялся при температуре поверхности около 3.2 кК.

За характерное время развития пульсаций можно принять половину их периода. Период пульсаций  $T_p$  при их первоначальном появлении был около 0.3 с, т. е. примерно вдвое меньше, чем время релаксации  $t_r$  при той же температуре образца (рис. 7). За время развития пульсаций пространственный масштаб изменения температуры составляет  $l_p \sim (0.5a_tT_p)^{0.5}$ . При начальных пульсациях длина  $l_p$  равнялась  $\sim 0.5$  мм, т. е. пульсации температуры, возможно, происходили только в приповерхностном слое образца.

Как отмечалось выше, наличие пульсаций снижает время релаксации  $t_r$  при уменьшении тока. Это может указывать на протекание в образце твердофазных эндотермических реакций или на появление неоднородностей внутри образца, приводящих к появлению градиента температуры вдоль его оси. Неоднородность по сечению образца, по-видимому, может объяснить отмеченные ранее особенности термограмм при изменении тока, которые проявились после прекращения пульсаций.

Уменьшение тока нагрева приводило к исчезновению пульсаций, если температура образца оказывалась менее 2.9 кК. При более высокой температуре пульсации сохранялись, но их период увеличивался в  $\sim 5$  раз по сравнению с начальным. Соответственно, пространственный масштаб изменения температуры  $l_p$  увеличился до  $\sim 1$  мм. При увеличении температуры образца

исчезнувшие пульсации могли появиться вновь, если температура образца достигала  $\sim 2.85~\rm kK$ . При температуре образца до 3 кK период пульсаций значительно превосходил время релаксации  $t_r$ .

По-видимому, существует аналогия между описанными пульсациями температуры и автоколебаниями параметров в химических и биологических системах. Известно, что автоколебания могут наблюдаться только в открытых системах, поддерживаемых вдали от равновесия потоками энергии или вещества [12]. Это условие возникновения автоколебаний заведомо выполнялось в обсуждаемых экспериментах.

Механизм возникновения пульсаций температуры остается неясным. В качестве рабочей гипотезы можно рассматривать связь пульсаций с неоднородностью образца по сечению, образовавшейся вследствие твердофазных реакций. По мере возрастания температуры образца скорость этих реакций увеличивалась и неоднородность образца сглаживалась, что вызывало уменьшение периода пульсаций и их амплитуды. При уменьшении температуры в результате снижения тока образовавшиеся углеродные фазы частично обратно переходили в графит, степень неоднородности по сечению образца уменьшалась и пульсации пропадали.

По-видимому, математическая модель пульсаций должна включать в себя уравнение баланса энергии (2), в котором следует учесть энергию твердофазных превращений и зависимость теплофизических свойств образца от его фазового состава, а также уравнения, описывающие кинетику твердофазных превращений в графите, включая, возможно, и метастабильные фазы углерода. В настоящее время нет достаточных данных для описания подобной кинетики.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регулярные пульсации температуры поверхности графитовых образцов возникали после длительной выдержки при температуре около 3.0 кК и неизменном токе нагрева. При изменении тока нагрева образца пульсации регистрировались в диапазоне температур от ~ 2.9 до ~ 3.1 кК. Возникновение пульсаций, по-видимому, связано с наличием внутри образца неоднородностей в виде различных фаз углерода, образовавшихся в результате твердофазных превращений. При температуре до 2.9 кК интенсивность фазовых превращения в графите была мала и образец по сечению являлся гомогенным, а при температуре свыше ~3.1 кК однородность образца могла быть обеспечена более высокой скоростью фазовых переходов, а также, возможно, появлением

жидкого углерода. При возрастании температуры с ~2.9 до ~3.1 кК уменьшались период и амплитуда пульсаций, что может быть связано с увеличением однородности образца.

Авторы выражают глубокую признательность В.И. Киселеву за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Эксперименты, представленные в данной работе, проводились при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-08-00056а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Сковородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита методом Стокс-поляриметрии // ТВТ. 2006. Т. 44. № 3. С. 401.
- 2. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Сковородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита при высоких температурах методом Стокс-поляриметрии. Препринт № 1—474. М: ОИВТ РАН, 2004. 35 с.
- 3. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Лубнин Е.Н., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Самойлов И.С., Сковородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита при высоких температурах методом Стокс-поляриметрии. Часть 2. Препринт № 1—495. М.: ОИВТ РАН, 2007. 37 с.
- 4. Амиров Р.Х., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полишук В.П., Самойлов И.С., Сковородько С.Н. Образование расплава на поверхности графитовых электродов в диффузном дуговом разряде // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 680.
- 5. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Киселев В.И. Образование расплава на поверхности графитовых электродов в дуговом разряде // ТВТ. 2018, Т. 56. № 3. С. 338.
- 6. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Кириллин А.В., Киселев В.И. Плавление графита при "низкой" температуре // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 215.
- 7. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1966. 600 с.
- 8. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Спр. / Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
- 9. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Киселев В.И. Рост субмиллиметровых сферул на поверхности графита при длительном нагреве // ТВТ. 2022. Т. 60. № 4. С. 565.
- 10. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931.
- 11. Whittaker A.G. Carbon: A New View of Its High-Temperature Behavior // Science. 1978. V. 200. P. 763.
- Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Филда Р., Бургера М. М.: Мир, 1988. 720 с.

УЛК 539.621+536.21

## ДИССИПАТИВНЫЙ РАЗОГРЕВ В СИСТЕМЕ ДВУХ ФРИКЦИОННО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЦИЛИНДРОВ

© 2024 г. В. Н. Колодежнов

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил "Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", Воронеж, Россия

Е-mail: kvn117@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.
После доработки 22.09.2023 г.
Принята к публикации 03.10.2023 г.

Рассмотрена задача нестационарного теплопереноса в системе двух коаксиальных цилиндров, которые равномерно движутся друг относительно друга в направлении их общей оси симметрии. Предполагается, что на поверхности их взаимодействия работа сил трения преобразуется в тепловую энергию. При этом соотношение тепловых потоков, отводимых в каждый из цилиндров, не известно заранее. С использованием метода разделения переменных получено приближенное решение такой задачи для распределения температуры в поперечном сечении цилиндров и проведен анализ влияния на него основных параметров системы. Полученное решение позволяет проводить расчет температуры разогрева в зоне контакта взаимодействующих тел.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020155

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Контактирование отдельных звеньев механизмов при наличии их относительного движения с эффектом проскальзывания всегда сопровождается трением. Данное обстоятельство приводит к нагреву взаимодействующих изделий. Это обусловлено тем, что работа сил трения трансформируется в тепловую энергию, которая в итоге рассеивается в окружающее пространство.

В технике хорошо известно повышение (в некоторых случаях на один-два порядка) температуры поверхностей деталей в результате их фрикционного взаимодействия. Это явление постоянно реализуется в самых различных технологиях: обработка металлов резанием и шлифование [1, 2], волочение проволоки [3, 4], функционирование элементов тормозных систем [5–7], сварка трением [8, 9] и целый ряд других процессов [10]. В некоторых технических приложениях выделение тепла при фрикционном взаимодействии представляет собой составную часть более интенсивного процесса разогрева, который возникает в том числе за счет и других факторов. Например, подобное явление наблюдается в артиллерии. По некоторым оценкам вклад трения в тепловыделение и, соответственно, разогрев стволов некоторых видов вооружения находится на уровне 20-25% [11, 12].

В связи с распространенностью тепловых процессов такого рода возникают задачи их математического моделирования, в основе кото-

рого лежит классическая теория теплопереноса [13, 14].

В [15] рассмотрена задача о расчете распределения температуры в системе двух цилиндров с различными теплофизическими характеристиками. Применительно к моделированию охлаждения емкостей с остеклованными радиоактивными отходами предполагалось, что внутри имеют место распределенные по объему источники тепла и происходит тепловыделение, обусловленное протекающими физико-химическими процессами. В этой же работе рассмотрена задача о влиянии температуры на деформирование цилиндров.

В приложении к задачам фрикционного разогрева тепловыделение происходит не по объему рассматриваемых тел, а на поверхности их контактного взаимодействия. Обзор некоторых наиболее распространенных моделей тепловыделения при таком взаимодействии тел представлен в [16].

Поскольку источник тепла в задачах такого рода не распределен по объему взаимодействующих тел, включать его в качестве соответствующего члена в уравнение теплопереноса представляется не совсем рациональным. Поэтому более логичным является учет этого эффекта на поверхности фрикционного взаимодействия через постановку соответствующего граничного условия, задавая здесь поверхностную плотность общей мощности тепловыделения.

Целью данной работы является разработка математической модели теплопереноса при фрикционном взаимодействии двух коаксиальных цилиндров, совершающих относительное движение вдоль их продольной оси, и определение на ее основе температурных полей и тепловых потоков.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим систему двух тел в форме цилиндров неограниченной длины, схема которой представлена на рис. 1. Внутренний цилиндр радиусом  $R_1$  "обжимается" внешним цилиндром так, что нормальные напряжения на их общей границе принимают постоянное значение  $\tau_{rr} = P$ . При этом внешний цилиндр остается неподвижным, а внутренний поступательно движется относительно него с постоянной скоростью V вдоль общей оси симметрии Оз. Коэффициент трения на поверхности контакта цилиндров принимается равным f. В рамках рассматриваемой модели предполагается, что поверхность фрикционного взаимодействия цилиндров выступает в качестве источника тепла. Поверхностная плотность мощности тепловыделения такого источника принимается равной [16]

$$q = fPV$$
.

Выделяемое тепло отводится с поверхности взаимодействия в каждый из цилиндров. При этом выполняется следующее условие баланса:

$$q=q_1+q_2,$$

где  $q_1$ ,  $q_2$  — неизвестные заранее модули плотностей тепловых потоков, отводимых с поверхности фрикционного взаимодействия во внутренний и внешний цилиндры соответственно.

На свободной поверхности радиусом  $R_2$  внешнего цилиндра происходит отвод тепла в окружающую среду при заданном значении коэффициента теплообмена  $\alpha$ .

Также предполагается, что в некоторый, условно принимаемый в качестве начального, момент времени t=0 температура цилиндров принимает значение температуры окружающего пространства  $T_{\rm S}$ .

Пренебрегая влиянием эффектов термоупругости на изменение нормального напряжения *P* и принимая во внимание осевую симметрию, распределения температур в поперечном сечении тел в цилиндрической системе отсчета можно описать следующей системой уравнений [13, 14]:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{a_1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_1}{\partial r} \right), \ 0 \le r \le R_1, \ t > 0;$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{a_2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_2}{\partial r} \right), \ R_1 \le r \le R_2, \ t > 0,$$

где  $T_1(r, t)$ ,  $T_2(r, t)$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  — распределения температур и принимаемые постоянными коэффициенты температуропроводности для внутреннего и внешнего цилиндров соответственно.

Начальные и граничные условия задачи записываются в виде

$$T_1(r,0) = T_S; \ 0 \le r \le R_1;$$

$$T_2(r,0) = T_S; \ R_1 \le r \le R_2;$$

$$\frac{\partial T_1(r,t)}{\partial r} \bigg|_{r=0} = 0; \ t > 0;$$

$$T_1(R_1,t) = T_2(R_1,t); t > 0;$$

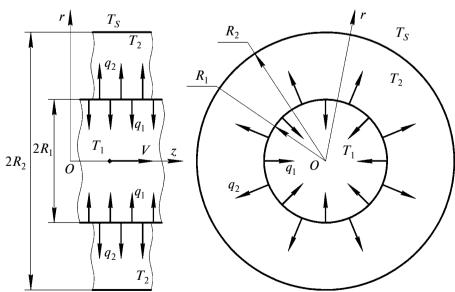


Рис. 1. Структурная схема задачи.

$$\left. \left( \lambda_{1} \frac{\partial T_{1}\left(r,t\right)}{\partial r} - \lambda_{2} \frac{\partial T_{2}\left(r,t\right)}{\partial r} \right) \right|_{r = R_{1}} = q; \ t > 0;$$

$$\left. -\lambda_{2} \frac{\partial T_{2}\left(r,t\right)}{\partial r} \right|_{r = R_{2}} = \alpha \left( T_{2}\left(R_{2},t\right) - T_{S}\right); \ t > 0,$$

где  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  — принимаемые постоянными коэффициенты теплопроводности материалов, из которых выполнены внутренний и внешний цилиндры.

Физическая постановка рассматриваемой задачи предполагает, что плотность тепловыделения на поверхности фрикционного взаимодействия цилиндров остается всюду постоянной и не зависит от продольной координаты z. В этой связи, принимая во внимание неограниченность цилиндров, можно предположить, что распределение температуры при переходе от одного поперечного сечения коаксиальных цилиндров к другому не изменяется. Допущение такого рода используется в постановках целого ряда других, хорошо известных краевых задач теплопереноса для случая неограниченных цилиндров [13—15].

В безразмерной форме записи исходные уравнения теплопереноса для распределения температур  $T_1'(r', \text{Fo})$  и  $T_2'(r', \text{Fo})$  во внутреннем и внешнем цилиндрах, а также начальное и граничные условия могут быть представлены следующим образом:

$$\frac{\partial T_{1}'}{\partial Fo} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \frac{\partial T_{1}'}{\partial r'} \right), \quad 0 \le r' \le 1, \quad Fo \ge 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_2'}{\partial \text{Fo}} = \frac{a_2'}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' \frac{\partial T_2'}{\partial r'} \right), \ 1 \le r' \le R_2', \ \text{Fo} > 0; \quad (2)$$

$$T_1'(r',0) = 0, \ 0 \le r' \le 1;$$
 (3)

$$T_2'(r',0) = 0, \ 1 \le r' \le R_2';$$
 (4)

$$\frac{\partial T_1'(r', \text{Fo})}{\partial r'}\bigg|_{r'=0} = 0, \text{ Fo } > 0; \tag{5}$$

$$T'_1(1, \text{Fo}) = T'_2(1, \text{Fo}), \text{ Fo} > 0;$$
 (6)

$$\left(\frac{\partial T_1'(r', Fo)}{\partial r'} - \lambda_2' \frac{\partial T_2'(r', Fo)}{\partial r'}\right) \bigg|_{r' = 1} = \text{Ki, Fo} > 0; (7)$$

$$-\frac{\partial T_2'(r', \text{Fo})}{\partial r'}\bigg|_{r'=R_2''} = \text{Bi } T_2'(R_2', \text{Fo}), \text{ Fo} > 0.$$
 (8)

В (1)—(8) приняты следующие обозначения:

$$r' = \frac{r}{R_1}, \ R'_2 = \frac{R_2}{R_1}, \ \text{Fo} = \frac{a_1 t}{R_1^2}, \ T'_1 = \frac{T_1 - T_S}{T_C - T_S},$$

$$T_2' = \frac{T_2 - T_S}{T_C - T_S}, \ a_2' = \frac{a_2}{a_1}, \ \lambda_2' = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \ \text{Bi} = \frac{\alpha R_1}{\lambda_2},$$

$$\text{Ki} = \frac{q R_1}{\lambda_1 (T_C - T_S)} = \frac{f PV R_1}{\lambda_1 (T_C - T_S)},$$

где  $T_C$  — некоторая характерная температура нагрева поверхности фрикционного взаимодействия цилиндров (например, температура фазового перехода для материала одного из цилиндров); Fo, Bi, Ki — числа Фурье, Био и Кирпичева соответственно.

Здесь и далее верхним штрихом отмечены безразмерные величины.

Структурно решение задачи о распределении температуры в системе двух фрикционно взаимодействующих цилиндров может быть представлено следующим образом:

$$T'(r', \text{Fo}) = \begin{cases} T_1'(r', \text{Fo}); & 0 \le r' \le 1; \\ T_2'(r', \text{Fo}); & 1 \le r' \le R_2'. \end{cases}$$
(9)

Особенностью постановки такой задачи является то, что внутренний источник тепловыделения распределен не по объему тела (это обстоятельство обычно учитывается в уравнении теплопереноса), а по некоторой поверхности, разделяющей отдельные части общей системы двух тел. При этом перераспределение выделяемого тепла между этими отдельными частями не известно заранее. Последнее обстоятельство учитывается в виде менее традиционного граничного условия (7) в форме баланса выделяемого и результирующего отводимого (в оба тела от границы их фрикционного взаимодействия) потоков тепла.

## ПОСТРОЕНИЕ ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

В случае установившегося режима теплопереноса ( $Fo \to \infty$  и  $\partial/\partial Fo \equiv 0$ ) рассмотренная в предыдущем разделе задача имеет достаточно простое, точное решение, в соответствии с которым распределения температуры в системе двух тел описываются следующим образом:

$$T'_{\infty}(r') = \begin{cases} T'_{1,\infty}; & 0 \le r' \le 1; \\ T'_{2,\infty}(r'); & 1 \le r' \le R'_{2}; \end{cases}$$

$$T'_{1,\infty} = \frac{\operatorname{Ki}}{\lambda'_{2}} \left( \ln(R'_{2}) + \frac{1}{\operatorname{Bi} R'_{2}} \right) = \operatorname{const},$$

$$T'_{2,\infty}(r') = \frac{\operatorname{Ki}}{\lambda'_{2}} \left( \ln\left(\frac{R'_{2}}{r'}\right) + \frac{1}{\operatorname{Bi} R'_{2}} \right).$$

$$(10)$$

При этом температура для внутреннего цилиндра, как и следовало ожидать, принимает постоянное значение.

Общее решение системы уравнений (1), (2) для распределения температур внутри взаимодействующих цилиндров в случае нестационарного теплопереноса с учетом (10) может быть с привлечением метода разделения переменных представлено в следующей форме:

$$T_1'(r', \text{Fo}) = T_{1,\infty}' + C_1 J_0(\epsilon r) e^{-\epsilon^2 \text{Fo}},$$
 (11)

$$T_2'(r', \text{Fo}) = T_2'_{\infty}(r') +$$

$$+ \left( C_3 J_0 \left( \frac{\varepsilon}{\sqrt{a_2'}} r \right) + C_4 Y_0 \left( \frac{\varepsilon}{\sqrt{a_2'}} r \right) \right) e^{-\varepsilon^2 \text{Fo}}, \quad (12)$$

где  $J_0$ ,  $Y_0$  — функции Бесселя нулевого порядка первого и второго рода соответственно;  $C_1$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  — неизвестные константы интегрирования;  $\varepsilon$  — также неизвестный параметр, определяющий разделение переменных.

Здесь же заметим, что соотношение (11) записано уже с учетом удовлетворения граничному условию (5).

Подставляя (12) в граничное условие (8), приходим к выражению для связи между константами интегрирования  $C_3$  и  $C_4$ 

$$C_4 = C_3 F_1(\varepsilon). \tag{13}$$

Привлекая теперь граничное условие (7) для тепловых потоков, приходим с учетом (13) еще к одному к выражению для связи между константами интегрирования  $C_1$  и  $C_3$ 

$$C_3 = C_1 F_2(\varepsilon). \tag{14}$$

В соотношениях (13), (14) для краткости записи приняты обозначения

$$F_{1}(\varepsilon) = \frac{\operatorname{Bi} J_{0}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{a_{2}'}}R_{2}'\right) - \frac{\varepsilon}{\sqrt{a_{2}'}}J_{1}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{a_{2}'}}R_{2}'\right)}{\frac{\varepsilon}{\sqrt{a_{2}'}}Y_{1}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{a_{2}'}}R_{2}'\right) - \operatorname{Bi} Y_{0}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{a_{2}'}}R_{2}'\right)},$$

$$F_{2}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{a_{2}'} J_{1}(\varepsilon)}{\lambda_{2}' \left[ J_{1}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{a_{2}'}}\right) + F_{1}(\varepsilon) Y_{1}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{a_{2}'}}\right) \right]},$$

где  $J_1$ ,  $Y_1$  — функции Бесселя первого порядка и соответственно первого и второго рода.

Принимая во внимание (13), (14), приходим с учетом (11), (12) из граничного условия (6) "сшивания" температур к следующему характеристическому уравнению для определения набора  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ , ... его корней:

$$F(\varepsilon) = F_2(\varepsilon) \left[ J_0 \left( \frac{\varepsilon}{\sqrt{a_2'}} \right) + F_1(\varepsilon) Y_0 \left( \frac{\varepsilon}{\sqrt{a_2'}} \right) \right] - (15)$$
$$- J_0(\varepsilon) = 0.$$

Решение характеристического уравнения проводилось численно с точностью до восьми значащих цифр после запятой. Представление о характере распределения корней уравнения (15) дает график функции  $F(\varepsilon)$ , приведенный на рис. 2.

Учитывая линейный характер уравнений (1), (2), а также уравнения (11)—(14), приходим к следующему виду выражений, представляющих собой решение этих уравнений и в точности удовлетворяющих всем граничным условиям (5)—(8):

$$T_1'(r', \text{Fo}) = T_{1,\infty}' + \sum_{n=1}^{\infty} C_{1,n} J_0(\varepsilon_n r) e^{-\varepsilon_n^2 \text{Fo}}, (16)$$

$$T_{2}'(r', \text{Fo}) = T_{2,\infty}'(r') + \sum_{n=1}^{\infty} C_{1,n} F_{2}(\varepsilon_{n}) \times \left[ J_{0} \left( \frac{\varepsilon_{n}}{\sqrt{a_{2}'}} r' \right) + F_{1}(\varepsilon_{n}) Y_{0} \left( \frac{\varepsilon_{n}}{\sqrt{a_{2}'}} r' \right) \right] e^{-\varepsilon_{n}^{2} \text{Fo}}.$$

$$(17)$$

Окончательное построение приближенного решения задачи сводится к нахождению неизвестного набора коэффициентов  $C_{1,n}$ , n = 1, 2, ... разложений в выражениях (16), (17).

Принимая во внимание начальные условия (3), (4), введем в рассмотрение следующую функцию невязки для характеристики степени его выполнения:

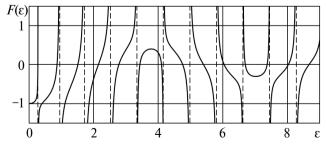
$$f(C_{1,1}, C_{1,2}, ..., C_{1,N}) =$$

$$= \int_{0}^{R'_{2}} \left\{ W_{0}(r') + \sum_{n=1}^{N} C_{1,n} W_{n}(r') \right\}^{2} dr';$$
(18)

$$W_0(r') = \begin{cases} W_{1,0}(r'); & 0 \le r' \le 1; \\ W_{2,0}(r'); & 1 \le r' \le R'_2; \end{cases}$$

$$W_n(r') = \begin{cases} W_{1,n}(r'); & 0 \le r' \le 1; \\ W_{2,n}(r'); & 1 \le r' \le R'_2; \end{cases} n = 1, 2, ..., N,$$

где N — количество первых членов в соответствующих рядах, которыми допустимо ограничиться при описании распределения температуры



**Рис. 2.** Характер поведения функции  $F(\varepsilon)$ , определяющей вид характеристического уравнения, при  $a_2' = 1.1$ ,  $\lambda_2' = 1.2$ ,  $R_2' = 5$ , Bi = 1; штриховые линии — вертикальные асимптоты.

в рассматриваемой системе с помощью полученных выражений (16), (17).

В (18) для краткости записи приняты обозначения

$$\begin{aligned} W_{1,0}\left(r'\right) &= T_{1,\infty}', \ W_{2,0}\left(r'\right) = T_{2,\infty}'\left(r'\right), \\ W_{1,n}\left(r'\right) &= J_0\left(\varepsilon_n r\right), \\ W_{2,n}\left(r'\right) &= F_2\left(\varepsilon_n\right) \left[ J_0\left(\frac{\varepsilon_n}{\sqrt{g_2'}}r'\right) + F_1\left(\varepsilon_n\right) Y_0\left(\frac{\varepsilon_n}{\sqrt{g_2'}}r\right) \right]. \end{aligned}$$

Тогда определение набора коэффициентов  $C_{1,n}$ , n=1,2,... разложений предлагается проводить из условия минимума функции невязки (18), что приводит к системе линейных алгебраических уравнений относительно искомых коэффициентов

$$\sum_{k=1}^{N} C_{1,k} A_{m,k} = B_{m}, \quad m = 1, 2, ..., N,$$

$$A_{m,k} = \int_{0}^{R'_{2}} W_{m}(r') W_{k}(r') dr' =$$

$$= \int_{0}^{1} W_{1,m}(r') W_{1,k}(r') dr' + \int_{1}^{R'_{2}} W_{2,m}(r') W_{2,k}(r') dr',$$

$$B_{m} = -\int_{0}^{R'_{2}} W_{0}(r') W_{m}(r') dr' =$$
(19)

$$=-\int\limits_{0}^{1}W_{1,0}(r')W_{1,m}(r')dr'-\int\limits_{1}^{R_{2}'}W_{2,0}(r')W_{2,m}(r')dr'.$$

Решение системы линейных уравнений (16) проводилось численно.

Изложенный подход к определению коэффициентов разложений в (16), (17) из условия минимума функции невязки (18), характеризующей выполнение начальных условий (3), (4), обусловлен следующим обстоятельством.

Как показывают прямые численные эксперименты, вытекающая из метода разделения переменных система функций  $W_m(r')$  не является ортогональной на отрезке  $[0; R'_2]$ .

Этот результат связан с предполагаемым разрывом для коэффициентов теплопроводности ( $\lambda_1 \neq \lambda_2$ ) и температуропроводности ( $a_1 \neq a_2$ ) в точке r' = 1. Кроме того, тепловой поток как функция радиальной координаты на рассматриваемом отрезке  $[0; R'_2]$  также имеет разрыв в этой же точке.

В этой связи традиционно вводимое для таких задач скалярное произведение функций, вообще говоря, отлично от нуля

$$G_{m,k} = \int_{0}^{R'_{2}} r W_{m}(r') W_{k}(r') dr' =$$

$$= \int_{0}^{1} r W_{1,m}(r') W_{1,k}(r') dr' +$$

$$+ \int_{1}^{R'_{2}} r W_{2,m}(r') W_{2,k}(r') dr' \neq 0; m \neq n,$$

что не позволяет напрямую использовать его для точного определения всех коэффициентов  $C_{1, n}$ ,  $n = 1, 2, \dots$ 

Заметим, что, если бы условия ортогональности выполнялись, лишь диагональные элементы матрицы  $G_{m,k}$  должны были оказаться отличными от нуля. В рассматриваемом случае опять же на основе предварительных численных экспериментов имеем, что диагональные элементы этой симметричной матрицы в каждой ее строке (как и в каждом ее столбце) принимают максимальные по модулю значения по отношению ко всем остальным, но также отличным от нуля элементам строки этой матрицы. При этом значения модулей этих элементов убывают по мере удаления от диагонального элемента.

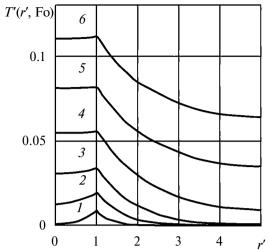
# АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ИСХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ НА ПРОЦЕСС ТЕПЛОПЕРЕНОСА

Характер изменения с течением времени распределения температуры в системе двух коаксиальных фрикционно взаимодействующих между собой цилиндров иллюстрируют графики на рис. 3. Кривые распределения температуры построены на основе соотношения (9) с учетом (16), (17) после определения набора корней  $\varepsilon_n$ , n=1,2,...,N уравнения (15) и последующего решения системы уравнений (19) относительно коэффициентов  $C_1$ , n,n=1,2,...,N разложений при N=30.

Из анализа рис. 3 следует, что в окрестности поверхности взаимодействия (r'=1) в каждый момент времени, как и следовало ожидать, имеет место максимальное значение температуры.

Здесь же укажем, что для набора использованных в этом примере исходных параметров системы предельно достижимое значение безразмерной температуры на поверхности фрикционного взаимодействия при  $\text{Fo} \to \infty$  принимает значение  $T'_{1,\infty} = T'_{2,\infty}(1) = 0.9$ .

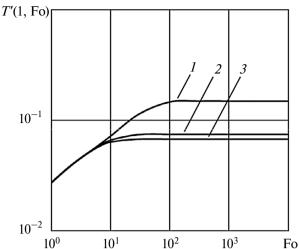
Сравнивая это значение с данными, приведенными на рис. 3, можно видеть, что изначально монотонно возрастающая в зависимости от радиальной координаты температура во внутреннем цилиндре достаточно быстро выравнивается и стремится к температуре поверхности контакта.



**Рис. 3.** Распределение безразмерной температуры в системе двух фрикционно взаимодействующих цилиндров при  $a_2' = 1.1$ ,  $\lambda_2' = 1.2$ ,  $R_2' = 5$ , Ki = 0.05, Bi = 0.01 для Fo = 0.1 (1), 0.5 (2), 1.5 (3), 5 (4), 12 (5), 20 (6).

Влияние интенсивности теплообмена с окружающей средой на свободной поверхности внешнего цилиндра на зависимость от времени температуры T'(1, Fo) поверхности фрикционного взаимодействия представлено на рис. 4 для того же набора основных исходных параметров системы.

Анализ поведения кривых показывает, что в моменты времени, близкие к начальному (Fo < 10), интенсивность теплообмена на периферии внешнего цилиндра при варьировании Ві на три порядка практически не влияет на вид зависимости T'(1, Fo). Однако в дальнейшем с течением времени влияние степени интенсивности теплообмена с окружающей средой начинает проявлять себя. При этом для Fo  $\rightarrow \infty$  температура на поверхности фрикционного взаимодействия асим-



**Рис. 4.** Изменение с течением времени безразмерной температуры поверхности фрикционного взаимодействия цилиндров при  $a_2' = 1.1$ ,  $\lambda_2' = 1.2$ ,  $R_2' = 5$ , Ki = 0.05 и Bi = 0.1 (1), 1 (2), 10 (3).

птотически приближается к постоянному значению  $T'_{1,\infty}$ , которое определяется величиной Bi.

Проведем теперь оценку соотношения между модулями плотностей  $q_1'$  и  $q_2'$  тепловых потоков

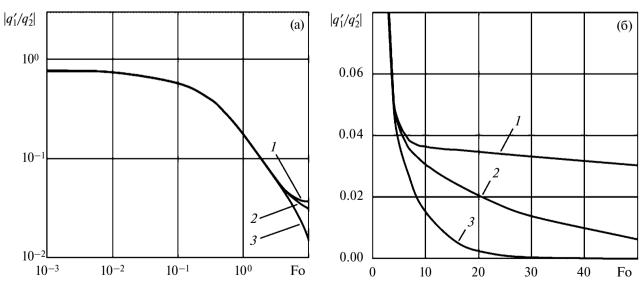
$$\frac{q_1'}{q_2'} = \frac{q_1'}{\text{Ki} - q_1'},$$
 (20)

отводимых с поверхности фрикционного контакта во внутренний и внешний цилиндры.

Здесь с учетом (16) имеем

$$q_1' = \frac{\partial T_1'}{\partial r'} r' = 1.$$

Представление о характере изменения с течением времени соотношения тепловых потоков (20) дают зависимости, представленные на рис. 5.



**Рис. 5.** Изменение с течением времени соотношения между модулями плотностей тепловых потоков, отводимых с поверхности фрикционного взаимодействия в каждый из цилиндров, на начальной стадии процесса (а) и для достаточно больших моментов времени (б) при  $a_2' = 1.1$ ,  $\lambda_2' = 1.2$ ,  $R_2' = 5$ , Ki = 0.05 и Bi = 0.01 (I), 0.1 (I), 0.1 (I).

Анализ этих зависимостей позволяет сделать вывод о том, что для рассмотренного набора исходных параметров системы разогрев внутреннего цилиндра завершается достаточно быстро. В дальнейшем же (для рассматриваемого примера ориентировочно при Fo > 10) имеем  $q_1' \to 0$  и основная часть выделяемого тепла отводится с поверхности фрикционного взаимодействия во внешний цилиндр, а затем рассеивается в пространство на его свободной границе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученное приближенное решение задачи о нестационарном теплопереносе в системе двух коаксиальных фрикционно взаимодействующих цилиндров, которые равномерно движутся относительно друг друга в направлении их общей оси симметрии, позволяет рассчитывать температуру разогрева в наиболее нагруженной (с точки зрения разогрева) зоне, а именно на поверхности их контактирования.

На начальной стадии процесса тепловые потоки, отводимые с поверхности фрикционного взаимодействия в каждый из цилиндров, принимают значения одного порядка. При этом тепловой поток во внешний цилиндр, вполне ожидаемо, несколько превышает поток, отводимый во внутренний цилиндр. Однако достаточно быстро с течением времени монотонно возрастающее в зависимости от радиальной координаты распределение температуры во внутреннем цилиндре выравнивается и асимптотически приближается к предельно достижимой (для данных условий теплообмена на свободной границе внешнего цилиндра) температуре поверхности фрикционного взаимодействия. При этом  $q_1'/q_2' \to 0$  и генерируемое на поверхности фрикционного взаимодействия тепло отводится в основном во внешний цилиндр с последующим рассеиванием на его внешней границе.

Рассмотренная схема теплопереноса имеет место при реализации процесса типа волочения проволоки. Кроме того, она может представлять интерес для оценки в первом приближении температуры разогрева в случае движения объектов и конечной длины внутри цилиндрических каналов. В последнем случае априори можно предположить, что длина тела должна ориентировочно на порядок превышать его диаметр.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Резников А.Н.* Теплофизика резания. М.: Машиностроение, 1969. 288 с.
- 2. Попок Н.Н. Теория резания: Конспект лекций для студ. машиностроительных спец. В 2 ч. Ч. 2. Те-

- пловые явления, изнашивание режущего инструмента, качество обрабатываемой поверхности, комбинированные виды обработки, оптимизация функционирования системы резания. Новополоцк: ПГУ, 2005. 166 с.
- 3. *Рудской А.И.*, *Лунев В.А.*, *Шаболдо О.П*. Волочение. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. 126 с.
- 4. Верещагин М.Н., Бобарикин Ю.Л., Савенок А.Н., Веденеев А.В., Целуев М.Ю., Игнатенко О.И. Влияние скорости волочения на температуру и напряженно-деформированное состояние в проволоке из высокоуглеродистой стали // Литье и металлургия. 2008. № 1(45). С. 40.
- 5. *Иноземцев В.Г.* Тепловые расчеты при проектировании и эксплуатации тормозов. М.: Транспорт, 1966. 40 с.
- 6. Галай Э.И., Рудов П.К., Галай Е.Э. Тепловой расчет фрикционных узлов тормоза грузовых вагонов // Механика. Исследования и инновации. 2018. Вып. 11. С. 31.
- Хольшев Н.В., Лавренченко А.А., Прохоров А.В., Коновалов Д.Н. Методика теплового расчета автомобильных дисковых тормозных механизмов // Транспорт. Вестник гражданских инженеров, 2020. № 4(81). С. 203.
- 8. *Масленников А.В., Ерофеев В.А.* Физико-математическая модель сварки трением с перемешиванием // Изв. Тульского гос. ун-та. Технические науки. 2013. № 10. С. 64.
- 9. *Рзаев Р.А., Джалмухамбетов А.У., Смирнов В.В., Атуев Ш.М.* Динамика температурного поля и оценка технологических параметров при сварке трением с перемешиванием биметаллических пластин // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2016. Т. 18. № 1(2). С. 274.
- 10. *Амосов А.П*. Разогрев и воспламенение твердых BB при сухом трении с износом // Физика горения и взрыва. 1980. № 3. С. 12.
- Вершинин А.А. Алгоритм оценки живучести стволов артиллерийских систем // Изв. Тульского гос. ун-та. Технические науки. 2018. № 11. С. 291.
- 12. Баранов В.Л., Белов А.В., Бирюков М.М. и др. Физические основы устройства и функционирования стрелково-пушечного, артиллерийского и ракетного оружия. Ч. 1. Физические основы устройства и функционирования стрелково-пушечного и артиллерийского оружия: Учебник для вузов / Под ред. Королева А.А., Кучерова В.Г. Волгоград: ВолгГТУ, 2002. 560 с.
- 13. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
- 14. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 550 с.
- 15. Токарев Ю.Н., Моисеенко Е.В., Дробышевский Н.И., Бутов Р.А. Точное аналитическое решение нестационарной задачи расчета полей температур и механических напряжений в двухслойном цилиндре и его применение для верификации численных моделей // ТВТ. 2022. Т. 60. № 2. С. 249.
- Амосов А.П. Элементарные теплофизические модели трения // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13. № 4(3). С. 656.

УЛК 534.29.66.084:534-13

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ВИХРЕВЫХ ТЕЧЕНИЙ В НЕОЛНОРОЛНОМ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

© 2024 г. В. Н. Хмелев\*, А. В. Шалунов\*\*, В. А. Нестеров

Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова", Алтайский край, Бийск, Россия

\*E-mail: vnh@bti.secna.ru
\*\*E-mail: shalunov@bti.secna.ru
Поступила в редакцию 06.09.2023 г.
После доработки 03.11.2023 г.
Принята к публикации 04.12.2023 г.

Предложен и экспериментально исследован новый подход к повышению эффективности коагуляции тонкодисперсных аэрозолей за счет формирования вихревых течений в неоднородном ультразвуковом поле. Установлено, что формируемые плоским излучателем в неоднородном ультразвуковом поле вихревые течения обеспечивают повышение эффективности коагуляции при воздействии на газодисперсный поток, инжектируемый в коагуляционную камеру при скорости до 0.2 м/с. При ее превышении нарушается структура суммарного поля скоростей, и частицы аэрозоля пролетают камеру, не успевая взаимодействовать с полем акустических течений за время, достаточное для осаждения на стенках. Эффективность коагуляции за счет вихревых течений линейно возрастает при увеличении уровня звукового давления до 165 дБ. После этого дальнейшего роста эффективности коагуляции не наблюдается. Выявлено, что эффективность коагуляции в сравнении с коагуляцией в однородном ультразвуковом поле для капель размером 0.2—0.6 мкм возрастает на 25%, для капель размером 1.8 мкм — на 20%, а для капель размером более 2.5 мкм прирост эффективности составляет не более 17%.

#### **DOI:** 10.31857/S0040364424020164

#### введение

Известно, что перспективным способом повышения эффективности существующего газоочистного оборудования является агломерация тонкодисперсных частиц за счет воздействия на них в газовом потоке высокоинтенсивными ультразвуковыми (УЗ) колебаниями [1-3]. Образующиеся при таком воздействии агломераты объединенных частиц (либо капли увеличенного диаметра для жидкостных аэрозолей) легче улавливаются с помощью традиционных устройств очистки воздуха, таких как фильтры с волокнистой набивкой и электростатические фильтры [4, 5]. Эффективность ультразвуковой агломерашии многократно экспериментально подтверждена для частиц размером от 5 мкм и более. Однако, как показывает ряд исследований, ультразвуковое воздействие становится менее эффективным при уменьшении размеров частиц [6-8].

Снижение эффективности ультразвуковой коагуляции при уменьшении размеров частиц обусловлено двумя типами явлений, сопровождающих взаимодействие частиц в газах [1, 2, 9]: явлений переноса импульса газовой фазы между

частицами; колебательных движений твердых частиц различного размера относительно друг друга.

Первый тип явлений обусловливает гидродинамический механизм коагуляции частиц, впервые описанный в [10]. При его реализации эквивалентные силы гидродинамического взаимодействия (возникающие в результате взаимного искажения полей потока вокруг частиц) приближают частицы друг к другу и обеспечивают их коагуляцию [11, 12]. При этом вероятность столкновения частиц пропорциональна не только силе взаимодействия частиц, но и в первую очередь их концентрации (а фактически расстоянию между частицами).

Второй тип явлений обусловливает ортокинетический механизм, впервые описанный в [13]. При его реализации частицы колеблются с газом не синхронно, а осуществляется "скольжение" относительно газовой фазы, причем частицы колеблются с меньшей амплитудой смещения, чем газ. Эффект скольжения проявляется благодаря инерционности частиц [13]. Отношение амплитуды колебаний частицы к амплитуде колебаний газа называется коэффициентом увлечения.

Коэффициент увлечения зависит от размера частиц, и поэтому столкновения частиц происходят за счет того, что частицы разных размеров колеблются с разной амплитудой (с ненулевой амплитудой друг относительно друга) и случайным образом сталкиваются и объединяются.

Для частиц размером менее 2 мкм модуль коэффициента увлечения близок к единице. В таком случае все частицы колеблются практически синфазно с приблизительно одинаковой амплитудой независимо от значения звукового давления. Соответственно, ортокинетический механизм взаимодействия практически не реализуется. Кроме того, реализация механизма становится невозможной при малых концентрациях частиц, поскольку расстояние между частицами начинает превышать по величине амплитуду смешений молекул газа в УЗ-поле.

По этим причинам размер частиц и расстояние между ними являются определяющими факторами для реализации известных механизмов взаимодействия частиц и ультразвуковое воздействие эффективно только для коагуляции относительно крупных частиц (когда коэффициент увлечения менее единицы) и при высоких счетных концентрациях взвешенных частиц.

Таким образом, физические особенности механизмов ультразвуковой коагуляции, даже при увеличении уровня звукового давления до критических значений (170—180 дБ), вызывающих вторичное разрушение образовавшихся агломератов частиц, не обеспечивают повышения эффективности коагуляции тонкодисперсных частиц (особенно при малых концентрациях, т.е. больших расстояниях между частицами). Поэтому для повышения вероятности столкновения частиц необходимо создавать дополнительное движение частиц, способствующее их столкновению и объединению [6, 12].

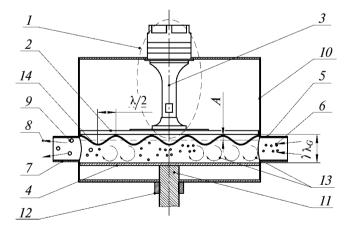
Для увеличения вероятности взаимодействия мелких частиц авторами предложено создавать условия возникновения в ультразвуковом поле вторичных эффектов и использовать их для повышения эффективности коагуляции. Одним из наиболее интенсивно проявляющихся вторичных эффектов УЗ-воздействия является эккартовское акустическое течение [6, 14]. При воздействии ультразвуковыми колебаниями в неограниченном пространстве формируемые акустические течения являются однонаправленными и позволяют перемещать частицы в одном направлении (с коэффициентом увлечения, близким к единице) без существенного увеличения вероятности столкновения частиц между собой. Поэтому для увеличения эффективности взаимодействия частиц необходимо интенсифицировать процесс движения частиц в различных направлениях, чтобы осуществлялось их взаимное перемещение. Это можно обеспечить, в частности, путем размещения препятствия (например, отражателя) на пути звукового ветра в непосредственной близости от излучателя ультразвуковых колебаний.

Известно, что повышению вероятности столкновения частиц может способствовать формирование локальных областей с повышенной концентрацией частиц. Это можно обеспечить путем формирования акустических течений вихревого типа [6, 14, 15]. Очевидно, что вихревые течения позволят увеличить эффективность коагуляции за счет следующих факторов: увеличения скорости взаимного перемещения частиц; увеличения времени взаимодействия частиц в ультразвуковом поле за счет их удержания в вихревых областях; формирования зон с повышенной концентрацией частиц вблизи внешних границ области вихря.

Цель данного исследования — выявление условий ультразвукового воздействия, обеспечивающих повышение эффективности ультразвуковой агломерации частиц за счет инициирования в озвучиваемой среде акустических течений вихревого характера.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД

Для создания различных по структуре ультразвуковых полей и определения эффективности процесса коагуляции частиц (при инициировании вихревых акустических течений) был создан экспериментальный стенд, схематично изображенный на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема экспериментального стенда:  $1-\mathrm{V3}$  колебательная система (V3KC),  $2-\mathrm{дисковый}$  излучатель,  $3-\mathrm{пьезопреобразователь}$ ,  $4-\mathrm{отражатель}$ ,  $5-\mathrm{входной}$  патрубок,  $6-\mathrm{инжектируемый}$  газодисперсный поток,  $7-\mathrm{выходной}$  патрубок,  $8-\mathrm{отходящий}$  газодисперсный поток,  $9-\mathrm{объединенные}$  частицы,  $10-\mathrm{корпуc}$ ,  $11-\mathrm{ходовой}$  винт отражателя,  $12-\mathrm{ходовая}$  гайка,  $13-\mathrm{вихревые}$  течения,  $14-\mathrm{распределение}$  амплитуд;  $\lambda-\mathrm{длина}$  изгибной волны излучателя,  $\lambda_G-\mathrm{расстояние}$  между излучателем и отражателем,  $A-\mathrm{амплитуда}$  колебаний дискового излучателя.

Представленный стенд позволяет реализовать различные условия воздействия на частицы в газовой среде ультразвуковыми колебаниями, а также определять эффективность ультразвуковой коагуляции по отношению концентрации аэрозоля на выходе и входе коагуляционной камеры.

Для создания ультразвукового поля в коагуляционной камере используется ультразвуковая колебательная система (УЗКС) 1 с дисковым излучателем 2 с центральным возбуждением колебаний при помощи пьезоэлектрического преобразователя 3. Напротив дискового излучателя 2 расположен отражатель 4. Для обеспечения резонансных режимов и установления различных уровней ультразвукового давления на стенде реализована возможность регулировать расстояние между излучателем и отражателем путем перемещения отражателя 4 вдоль вертикальной оси коагуляционной камеры. Для этого отражатель установлен на ходовом винте 11 с ходовой гайкой 12.

Входной 5 и выходной 7 патрубки расположены друг относительно друга на диаметрально противоположных сторонах цилиндрического корпуса коагуляционной камеры 10. Представленный стенд работает следующим образом. Дисперсные частицы поступают во входной патрубок 5 коагуляционной камеры 10. В процессе распространения на инжектируемый газодисперсный поток 6 осуществляется воздействие УЗ-полем, которое формируется между поверхностями отражателя 4 и излучателя 2. Выведение потока газа 8 и укрупненных частиц 9 осуществляется через патрубок 7. Концентрация аэрозоля измеряется во входном и выходном патрубках. По соотношению измеренных концентраций определяется эффективность коагуляции.

Измерение уровня звукового давления осуществлялось шумомером Экофизика-110A (измерения в ультразвуковом диапазоне частот до 40 кГи). Определение дисперсных характеристик частиц осуществлялось при помощи измерителя дисперсных характеристик аэрозоля ТИПАС-1,

который состоит из двух блоков: малоуглового рассеивания для частиц размером 1-100 мкм; спектральной прозрачности для частиц в диапазоне 0.05-2 мкм.

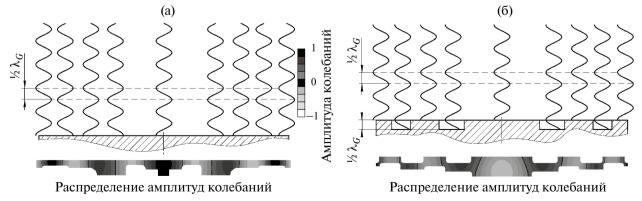
Для определения траекторий движения частиц в коагуляционной камере установлен лазерный построитель плоскости. Лазерная плоскость проходит через ось симметрии излучателя. Видеокамера сфокусирована на плоскость и позволяет производить съемку движения частиц в области между излучателем и отражателем. Форма и распределение потоков газа определяется косвенно, по направлению движения светорассеивающих (трассирующих) частиц [16]. Поэтому предварительно в коагуляционную камеру подавались трассирующие частицы, в качестве которых использовался водный аэрозоль, полученный при помощи ультразвукового медицинского ингалятора.

В качестве коагулируемых частиц решено использовать жидкие частицы (аэрозольная жидкость из ди(2-этилгексил)себацината), создаваемые при помощи ультразвукового распылителя, обеспечивающего формирование аэрозоля со стабильными во времени характеристиками: размеры формируемых частиц — в интервале 0.1—4 мкм.

# УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Представленный стенд реализует различные условия и режимы воздействия высокоинтенсивными УЗ-колебаниями за счет использования двух различных типов ультразвуковых излучателей [17]. На рис. 2 представлены схемы, поясняющие принцип работы изгибно-колеблющихся дисковых излучателей обоих типов.

Соседние кольцевые области диска формируют равноамплитудные колебания в противофазе. В случае излучения в неограниченную среду такие колебания на некотором расстоянии от излучателя взаимно компенсируются. Это существенно



**Рис. 2.** Схемы формирования УЗ-излучения с помощью изгибно-колеблющихся УЗ дисковых излучателей: (a) — плоский излучатель, (б) — ступенчатый излучатель.

снижает формируемый уровень звукового давления и дальность распространения колебаний. Однако в коагуляционной камере при расстоянии между излучателем и отражателем, не превышающим нескольких длин волн, такой компенсации не происходит, а формируется неоднородное УЗ-поле как в направлении излучения колебаний, так и вдоль радиуса диска.

Создание неоднородного акустического поля с чередующимися зонами сжатия и разряжения (как вдоль акустической оси излучателя, так и в направлении, перпендикулярном ей), колеблющимися в противофазе, обеспечивает формирование вихревых течений. Характерные размеры создаваемых вихревых течений определяются длиной волны УЗ-колебаний в газовой среде, а их количество — расстоянием между соседними участками УЗ-поля, колеблющимися в противофазе (продольными и перпендикулярными), а также размерами излучателя и расстоянием между излучателем и отражателем [6].

Для создания равномерного УЗ-поля (как правило, коагуляцию осуществляют именно в акустических полях такого типа) и обеспечения синфазности излучаемых колебаний профиль фронтальной поверхности излучателя (рис. 2б) выполнен ступенчато-переменным. Местоположение и размеры фронтальных выступов или углублений и определяют основные характеристики акустического поля, формируемого излучателем. При этом ступенчатые переходы выполняются в зонах узловых окружностей (в которых амплитуда колебаний равна нулю) с высотой, равной половине длины волны УЗ-колебаний в газовой среде.

Излучатели изготовлены из титанового сплава ВТ1-0. Каждый излучатель диаметром 320 мм соединен с пьезоэлектрическим преобразователем и снабжен электронным генератором для питания пьезопреобразователя (максимальная выходная мощность — 800 Вт). Резонансная частота излучателей: плоского — 22.1 кГц, ступенчатого — 22.5 кГц. При проведении экспериментальных исследований каждый излучатель работал на своей резонансной частоте. Возможность регулирования мощности электронного генератора позволяет определить степень повышения эффективности коагуляции частиц в зависимости от уровня звукового давления.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

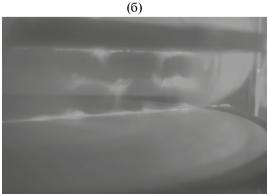
Для определения параметров акустического поля уровень звукового давления определялся в промежутке между поверхностями излучателя и отражателя при различных расстояниях между

ними. Экспериментально определено, что максимальное значение уровня звукового давления, формируемое излучателем с плоской поверхностью, составляет 172 дБ, а излучателем с фазовыравнивающими кольцевыми выступами — 171 дБ при расстоянии между излучателем и отражателем, равном длине волны УЗ-колебаний в воздухе на частоте воздействия  $\lambda_G = 15$  мм для плоского,  $\lambda_G = 14.7$  мм для ступенчатого излучателя.

Распределение акустических течений. Первоначально проведены исследования, направленные на подтверждение возможности формирования вихревых акустических течений при воздействии в объеме коагуляционной камеры плоским дисковым излучателем. Для этого между излучателем и отражателем устанавливалось определенное ранее оптимальное расстояние, при котором формируется стоячая волна и обеспечивается максимум уровня звукового давления ( $\lambda_G = 15\,$  мм для плоского;  $\lambda_G = 14.7\,$  мм для ступенчатого излучателя). На рис. 3 представлены фото распределения светорассеивающих (трассирующих) частиц в коагуляционной камере.

Выявлено, что при использовании ступенчатого излучателя (рис. 3a) формируется стоячая волна с тремя узловыми плоскостями, в которые перемещаются и коагулируют капли. Дальнейшей коагуляции капель не происходит из-за удерживания уже сформированных капель в узлах стоячей





**Рис. 3.** Распределение трассирующих частиц в коагуляционной области для плоского (а) и ступенчатого (б) излучателей.

волны. При этом не происходит взаимного перемещения частиц в пределах узловой зоны без наличия какого-либо дополнительного принудительного потока газа. При этом формирования вихревых течений практически не происходит.

При использовании плоского излучателя (рис. 3б) обнаружены интенсивные вихревые течения, образующиеся за счет смежно расположенных колеблющихся в противофазе УЗ-полей. В результате этого частицы включаются в вихревое движение как в пределах одной узловой области, так и между ними через зоны низкого уровня звукового давления, расположенные вблизи (напротив) нулей колебаний дискового излучателя. При этом, кроме коагуляции частиц в узловых областях, происходит их дополнительное взаимное вихревое перемещение и взаимодействие между собой, что приводит к увеличению эффективности коагуляции. Изменение расстояния в большую или меньшую сторону относительно резонансного расстояния приводит к тому, что течения практически не формируются.

Определение эффективности коагуляции и осаждения частиц. Поскольку основная задача УЗ-коагуляции — это увеличение частиц до размеров, при которых они могут быть легко отделены от несущей газовой фазы, то эффективность коагуляции оценивалась по степени осаждения аэрозоля в коагуляционной камере. Эффективность УЗ-коагуляции однозначно связана со степенью осаждения частиц, поскольку без УЗ-воздействия осаждения частиц в коагуляционной камере не происходит (менее 4%), т.е. частицы полностью увлекаются газовым потоком и не осаждаются, а полученные значения не превышают погрешности измерений.

Эффективность коагуляции и осаждения частиц оценивалась по отношению массовой концентрации аэрозоля на выходе и входе коагуляционной камеры и рассчитывалась при помощи следующего выражения:

$$N = \left(1 - \frac{C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}}\right) \times 100\%,$$

где N — эффективность коагуляции, %;  $C_{\rm out}$  — осредненная за 60 с массовая концентрация аэрозоля на выходе из экспериментального стенда,  $r/m^3$ ;  $C_{\rm in}$  — осредненная за 60 с массовая концентрация аэрозоля на входе в экспериментальный стенд,  $r/m^3$ .

Считалось, что уменьшение массовой концентрации капель происходило из-за их укрупнения и осаждения на отражатель под действием акустических течений либо радиационного давления (для ступенчатого излучателя).

Зависимость эффективности коагуляции от расхода газодисперсного потока. На следующем эта-

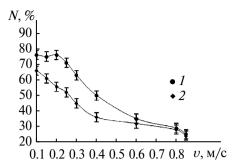
пе определялась зависимость эффективности коагуляции частиц от скорости инжектируемого воздушного потока в камере. Исследования проводились при следующих условиях: скорость инжектируемого потока в коагуляционной камере изменялась в пределах 0.1-0.85~м/c; уровень звукового давления составлял 165~дБ; начальная массовая концентрация  $N_{\rm in}=1.5\times10^{-3}~\text{г/м}^3$ . Результаты представлены на рис. 4. Видно, что при минимальной и максимальной скоростях потока эффективность осаждения частиц без применения УЗ-воздействия не превышала 4% и 2% соответственно.

Эффективность коагуляции частиц обратно пропорциональна скорости инжектируемого воздушного потока. Отмечено, что для плоского излучателя эффективность коагуляции изначально выше, чем для ступенчатого — на 10%. Это обусловлено тем, что аэрозольные частицы увлекаются вихревыми акустическими течениями, которые многократно перемещают их через области повышенной концентрации частиц (узловые области) и инициируют столкновение и осаждение частиц на отражателе. При возрастании скорости входящего в коагуляционную камеру газодисперсного потока (до 0.2 м/с) эффективность коагуляции остается приблизительно постоянной и равной 76%, а для ступенчатого снижается до 55%.

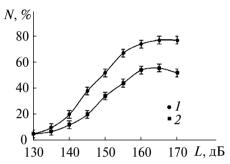
При этом прирост эффективности для плоского излучателя относительно ступенчатого достигает максимального значения и составляет 21%. Однако по мере того, как скорость инжектируемого в коагуляционную камеру газодисперсного потока продолжает увеличиваться (до 0.4 м/с), акустические течения становятся незначительными в поле скоростей основного потока. В результате относительная эффективность коагуляции снижется. Начиная со скорости воздушного потока, равной 0.6 м/с, эффективности коагуляции для обоих типов излучателей сравниваются. При этом в результирующем поле скоростей вихревая составляющая становится пренебрежимо малой и не оказывает влияния на процесс УЗ-коагуляции.

Влияние уровня звукового давления на эффективность коагуляции. При определении зависимости эффективности коагуляции от уровня звукового давления массовая концентрация аэрозоля на входе поддерживалась равной  $N_{\rm in} = 1.5 \times 10^{-3} \, \text{г/m}^3$ , а скорость воздушного потока —  $0.2 \, \text{м/c}$ . На рис. 5 представлены полученные зависимости.

Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод, что при начальном уровне звукового давления L=130 дБ эффективность коагуляции практически не зависит от типа используемого излучателя, прирост эффективности за счет вихревых течений практически отсутствует, что свидетельствует о малой скорости



**Рис. 4.** Зависимости эффективности коагуляции и осаждения капель от скорости воздушного потока: I — плоский излучатель, 2 — ступенчатый излучатель.



**Рис. 5.** Зависимости эффективности коагуляции и осаждения капель от уровня звукового давления: 1 — плоский излучатель, 2 — ступенчатый излучатель.

вихревых течений, недостаточной для сближения и объединения частиц.

При увеличении уровня звукового давления наблюдается повышение эффективности коагуляции и осаждения частиц. Увеличение эффективности при воздействии плоским излучателем (неоднородное УЗ-поле) оказывается более значительным. Так, при уровне звукового давления 155 дБ рост эффективности составляет 23%. Это связано с увеличением скорости вихревых течений при повышении уровня звукового давления. Однако при уровне звукового давления 155 дБ эффективность коагуляции и осаждения капель еще не достигла своих предельных значений, поэтому уровень звукового давления необходимо повышать.

Рост эффективности продолжается до достижения значений 165 дБ, при этом для ступенчатого излучателя (однородное УЗ-поле) эффективность составляет не более 55%. В свою очередь формируемые плоским излучателем вихревые акустические течения уже при уровне звукового давления 155 дБ позволяют увеличить эффективность коагуляции и осаждения до 67%, а при достижении максимального уровня звукового давления 165—170 дБ до 77%. Это на 21% выше, чем для ступенчатого излучателя, формирующего равномерное поле.

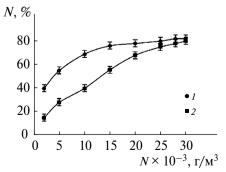
Также выявлено, что для ступенчатого излучателя, генерирующего равномерное акустическое

поле, при превышении значения 165 дБ наблюдается некоторое снижение эффективности коагуляции (до 52%). Это объясняется вторичным разрушением в УЗ-поле крупных капель (образовавшихся в результате коагуляции аэрозоля) и удалении их из коагуляционной камеры с потоком инжектируемого воздуха. В свою очередь для плоского излучателя такого снижения не наблюдается. Возможно, это связано с тем, что мелкие капли, образовавшиеся при разрушении крупных, не покидают коагуляционную камеру, а, вовлекаясь в вихревое движение, осаждаются на отражателе.

Влияние массовой концентрации на эффективность улавливания частиц. Для определения влияния массовой концентрации частиц на эффективность улавливания были проведены экспериментальные исследования при уровне звукового давления 165 дБ, скорости воздушного потока 0.2 м/с. Полученные результаты показаны на рис. 6.

При сравнении зависимостей на рис. 6 установлено, что при использовании плоского дискового излучателя и малой концентрации частиц эффективность коагуляции существенно превышает эффективность ступенчатого излучателя. Эффективность коагуляции при использовании ступенчатого излучателя (генерирующего равномерное поле) с увеличением концентрации частиц возрастает практически линейно (до концентрации  $25 \times 10^{-3} \text{ г/м}^3$ ) и достигает своего максимального значения 80% при концентрации  $30 \times 10^{-3}$  г/м<sup>3</sup>. В то время как для плоского излучателя эффективность достигла 80% при концентрации  $25 \times 10^{-3}$  г/м<sup>3</sup>. Максимальное значение эффективности коагуляции для плоского излучателя составило 82%.

Также из представленных зависимостей следует, что для плоского излучателя при концентрациях до  $N_{\rm in}=10\times 10^{-3}$  г/м³ происходит нелинейный рост эффективности улавливания частиц. При этом относительный прирост эффективности для плоского излучателя обратно пропорционален концентрации аэрозоля и достигает наибольших



**Рис. 6.** Зависимости эффективности улавливания от массовой концентрации частиц: I — плоский излучатель, 2 — ступенчатый излучатель.

значений при концентрациях, не превышающих  $N_{\rm in}=15\times 10^{-3}~{\rm r/m^3}$ . Как уже упоминалось, оба излучателя работали при одинаковом уровне звукового давления, поэтому можно предположить, что такая разница связана с формированием определенной структуры вихревых акустических течений плоским излучателем.

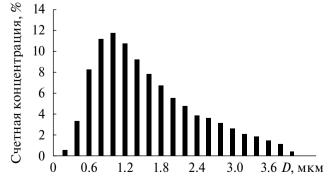
При концентрации  $N_{\rm in}=15\times 10^{-3}$  г/м³ и выше рост эффективности замедляется, а при концентрации выше  $25\times 10^{-3}$  г/м³ эффективности улавливания становятся практически одинаковыми для обоих типов излучателей. Это происходит, поскольку при указанных концентрациях расстояния между частицами оказываются достаточными для реализации механизмов ортокинетического и гидродинамического механизмов коагуляции частиц, и влияние вихревых течений слабо сказывается на повышении вероятности столкновения частиц.

Определение фракционной эффективности. На последнем этапе проведения экспериментов была определена фракционная эффективность коагуляции и осаждения аэрозоля. Эксперименты проводились при следующих условиях: концентрация аэрозоля на входе  $N_{\rm in}=15\times10^{-3}~{\rm r/m^3}$ , скорость воздушного потока —  $0.2~{\rm m/c}$ . Исходный дисперсный состав жидкостного аэрозоля показан на рис. 7.

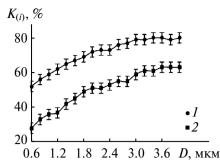
Для определения фракционной эффективности коагуляции и осаждения аэрозоля весь диапазон размеров частиц разделялся на 20 интервалов. В каждом диапазоне эффективность коагуляции частиц определялась при помощи следующего выражения:

$$K_{(i)} = \left(\frac{C_{\text{off}(i)} - C_{\text{on}(i)}}{C_{\text{off}(i)}}\right) \times 100\%,$$

где  $K_{(i)}$  — эффективность коагуляции для i-го интервала, %;  $C_{\text{off}(i)}$ ,  $C_{\text{on}(i)}$  — осредненные за 60 с для i-го интервала массовые концентрации аэрозоля на выходе из экспериментального стенда при отсутствии и наличии ультразвукового поля,  $r/m^3$ .



**Рис. 7.** Исходный дисперсный состав жидкостного аэрозоля.



**Рис. 8.** Фракционная эффективность коагуляции и осаждения частиц: 1 — плоский излучатель, 2 — ступенчатый излучатель.

В результате получены данные о фракционной эффективности осаждения аэрозоля, показанные на рис. 8. Полученные зависимости позволяют утверждать, что использование плоского излучателя, создающего неоднородное акустическое поле и формирующего вихревые течения, обеспечивает большую эффективность коагуляции и осаждения во всем диапазоне исследованных размеров капель. При этом наибольший прирост эффективности наблюдается для капель субмикронного диапазона размеров. Так, для капель размером 0.2-0.6 мкм эффективность коагуляции частиц в неоднородном поле возрастает на 25%, для капель размером 1.8 мкм - на 20% (от 49% до 69%), а для капель размером более 2.5 мкм прирост эффективности составляет не более 17%. По-видимому, это связано с малым временем релаксации мелких частиц. Они легко вовлекаются в вихревое движение и перемещаются со скоростью вихря, обгоняя более крупные частицы и сталкиваясь с ними. Кроме этого, поскольку вихревые течения формируются между смежно расположенными областями, колеблющимися в противофазе, это существенно повышает взаимодействие частиц, расположенных в узловых зонах (на границе между областями, колеблющимися в противофазе). Это делает перспективным применение предложенного подхода для коагуляции тонкодисперсных аэрозолей.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований подтвердили, что повышение эффективности УЗ-коагуляции возможно за счет создания акустических течений вихревого типа.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В результате проведенной работы предложен и исследован новый подход к повышению эффективности коагуляции тонкодисперсных аэрозолей. Повышение эффективности достигнуто за счет формирования при помощи изгибноколеблющегося плоского дискового излучателя неоднородного ультразвукового поля. В таком поле формируются зоны, в которых колебания

совершаются в противофазе как вдоль акустической оси излучателя, так и в направлении, перпендикулярном ей. Это обеспечивает формирование акустических течений вихревого типа, способных перемещать частицы в пределах узловых областей стоячей волны и между ними, что увеличивает вероятность их столкновения. Кроме того, вихревые течения обеспечивают эффективное осаждение образовавшихся в результате коагуляции крупных капель на отражателе.

Экспериментально установлено, что акустические вихревые течения, формируемые плоским излучателем, сохраняют свою структуру до значений скорости инжектируемого в коагуляционную камеру газодисперсного потока, равных 0.2 м/с. При ее превышении нарушается структура суммарного поля скоростей, и частицы аэрозоля пролетают камеру не успевая взаимодействовать с полем акустических течений за время, достаточное для осаждения на стенках.

Выявлено, что рост эффективности коагуляции за счет вихревых течений прямо пропорционален уровню звукового давления и продолжается до 165 дБ, после чего практически не зависит от звукового давления. При этом обеспечивается прирост эффективности до 20% относительно коагуляции в равномерном УЗ-поле. Также установлено, что вихревые течения, формируемые плоским излучателем, обеспечивают наибольший прирост эффективности при относительно невысоких концентрациях аэрозоля.

Анализ фракционной эффективности предложенного подхода позволил показать, что эффективность коагуляции и осаждения возрастает для капель размером 0.2—0.6 мкм на 25%, для капель размером 1.8 мкм — на 20%, а для капель размером >2.5 мкм — не более 17%. Это делает перспективным применение предложенного подхода для коагуляции тонкодисперсных аэрозолей.

Поскольку представленный подход реализуется только при относительно невысоких скоростях движения газодисперсного потока через коагуляционную камеру, то для его практического применения коагуляционную камеру предлагается изготавливать в виде регулярного набора параллельно установленных плоских ультразвуковых излучателей (на расстоянии двух длин волн ультразвуковых колебаний в воздухе друг от друга) с равноудалено размещенными между ними отражателями. За счет распределения газодисперсного потока между параллельно установленными излучателями и отражателями будет достигаться производительность коагуляции газодисперсного потока, достаточная для практического применения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00121 (https://rscf.ru/project/19-19-00121/).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Медников Е.П.* Акустическая коагуляция и осаждение аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 263 с.
- 2. *Розенберг Л.Д.* Физика и техника ультразвука / Под ред. Розенберга Л.Д. М.: Наука, 1970. 685 с.
- 3. *Губайдуллин Д.А*. Динамика двухфазных парогазокапельных сред. Казань: Изд-во Казанск. мат. обш-ва. 1998. 156 с.
- Пицуха Е.А., Теплицкий Ю.С., Бородуля В.А. Унос частиц из циклонной камеры // ИФЖ. 2012. Т. 3. № 3. С. 1196.
- 5. Тукмаков А.Л., Кашапов Н.Ф., Тукмаков Д.А., Фазлыйяхматов М.Г. Процесс осаждения заряженной полидисперсной газовзвеси на поверхность пластины в электрическом поле // ТВТ. 2018. Т. 56. № 4. С. 499.
- 6. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шай-дуллин Л.Р.* Динамика табачного дыма при резонансных колебаниях в закрытой трубе // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 312.
- 7. Sheng C., Shen X. Simulation of Acoustic Agglomeration Processes of Poly-disperse Solid Particles // Aerosol Sci. Technol. 2007. V. 41. № 1. P. 1.
- 8. Chen H., Liu W., Li J., Xun X., Shen X. Experimental Study on Acoustic Agglomeration of Fine Particles from Coal Combustion // Mater. Int. Conf. Digital Manufac. Automation. Changsha, 2010. P. 702.
- 9. Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Осипов П.П., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р. Волновая динамика газовзвесей и отдельных частиц при резонансных колебаниях // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 443.
- König W. Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen. Über die Kräfte zwischen zwei Kugeln in einer schwingenden Flüssigkeit und über die Entstehung der Kundtschen Staubfiguren // Ann. Phys. Chem. 1891. Bd. 42. Hf. 4. S. 549.
- Тукмаков А.Л., Ахунов А.А. Эволюция состава и изменение характера колебаний коагулирующей газовзвеси в волновом поле акустического резонатора // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 873.
- 12. Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р. Экспериментальное исследование осаждения аэрозоля в закрытой трубе с изменяющимся сечением // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 146.
- Brandt O., Freund H., Hiedemann E. Zur Theorie der Akustischen Koagulation // Kolloid-Zeitschrift. 1936. Bd 77 S 103
- 14. Yuen W.T., Fu S.C., Chao C.Y. The Correlation between Acoustic Streaming Patterns and Aerosol Removal Efficiencies in an Acoustic Aerosol Removal System // Aerosol Sci. Technol. 2016. V. 50. № 1. P. 52.
- 15. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Improving the Separation Efficient of Particles Smaller than 2.5 Micrometer by Combining Ultrasonic Agglomeration and Swirling Flow Techniques // PLoS One. 2020. V. 15. № 9. P. e0239593.
- 16. Вараксин А.Ю. К выбору инерционности частиц, используемых для оптической диагностики высокоскоростных газовых потоков // ТВТ. 2021. Т. 59. № 3. С. 411.
- 17. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Summation of High-frequency Langevin Transducers Vibrations for Increasing of Ultrasonic Radiator Power // Ultrasonics, 2021. V. 114. P. 106413.

УЛК 544.454.3

### О РЕЖИМАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ САМОРАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА В УДАРНО-НАГРЕТЫХ ПОТОКАХ В ТРУБАХ МАЛЫХ ДИАМЕТРОВ

© 2024 г. Г. В. Герасимов<sup>1, 2</sup>, А. В. Дракон<sup>1</sup>, А. В. Еремин<sup>1, \*</sup>, Е. Ю. Михеева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия <sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

\*E-mail: eremin@jiht.ru Поступила в редакцию 17.10.2023 г. После доработки 27.10.2023 г. Принята к публикации 04.12.2023 г.

Получены экспериментальные данные о динамике распространения ударной волны в ацетилене и ацетиленокислородных смесях, разбавленных аргоном, в трубе квадратного сечения  $27 \times 27 \text{ мм}^2$ . Показано, что энерговыделение при саморазложении ацетилена в определенных условиях может приводить к пульсирующему ускорению фронта ударной волны, однако оно не формирует устойчивой детонации. В стехиометрических ацетиленокислородных смесях формируется детонационная волна, параметры которой хорошо согласуются с расчетными параметрами Чепмена—Жуге. Кинетическое моделирование процесса саморазложения ацетилена и роста конденсированных частиц указало на несовершенство существующих механизмов пиролиза ацетилена и необходимость учета дополнительных каналов полимеризации углеводородных соединений, определяемых его уникальными свойствами.

**DOI:** 10.31857/S0040364424020174

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Ацетилен — широко применяющееся в промышленности и химическом синтезе соединение, обладающее уникальной среди углеводородов структурой молекулы, содержащей тройную связь. Это обусловливает чрезвычайно высокую экзотермичность не только окисления ацетилена, но и реакций его полимеризации и графитизации. Тепловой эффект брутто-реакции образования графита и молекулярного водорода из ацетилена при нормальных условиях составляет 227 кДж/моль [1]. Как следствие, даже при отсутствии кислорода оказывается возможным спонтанное самоускорение процесса саморазложения ацетилена и либо распространение его в режиме "горения" со скоростями 10-50 см/с, либо при определенных условиях формирование детонационных волн саморазложения ацетилена со скоростями до 2000 м/c [1-3], что может представлять опасность и приводить к возникновению чрезвычайных ситуаций на производстве. С другой стороны, в последние годы развиваются идеи об использовании эффекта значительного энерговыделения при саморазложении ацетилена в новых энергетических циклах [4, 5]. Таким образом, данные о режимах распространения волн саморазложения ацетилена в различных условиях обладают высокой актуальностью.

Явление бескислородного взрывного саморазложения ацетилена как таковое известно на протяжении долгого времени [1, 6], однако его механизм все еще остается недостаточно изученным. В работах [7—9] наблюдался переход ударной волны в детонацию в смесях, содержавших 20—30% ацетилена и недокиси углерода (С<sub>3</sub>О<sub>2</sub>) в аргоне. Было показано, что основное тепловыделение, определяющее положительный интегральный энергетический баланс детонационного пиролиза этих экзотермических углеродсодержащих соединений, происходит на стадии образования и роста конденсированных углеродных наночастиц.

К настоящему времени развит ряд чрезвычайно сложных — включающих сотни соединений и десятки тысяч реакций — кинетических механизмов, призванных описать процессы пиролиза углеводородов и формирование сажевых частиц. Однако задача корректного описания формирования крупных полициклических углеводородов (ПАУ) и перехода от газовой фазы к конденсированной далека от окончательного решения даже для сильноразбавленных смесей при низких давлениях. Как было показано в [8, 9], при повышенных давлениях и температурах в смесях, содержащих 20—30% ацетилена, наблюдается чрезвычайно быстрый, занимающий не более

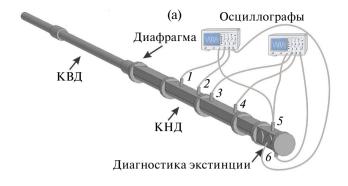
нескольких микросекунд рост сажи, который не может быть удовлетворительно описан ни одним из доступных механизмов. Кроме того, использование столь сложных схем в многомерных расчетах газовой динамики в настоящее время практически невозможно из-за очень высоких требований к вычислительным мощностям.

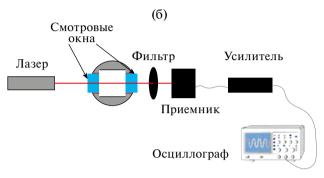
Теория Чепмена-Жуге и развитая на ее основе теория Зельдовича—Неймана—Деринга (ЗНД) [10] позволяют, исходя из термодинамических свойств исходных соединений и продуктов реакции, описать параметры установившейся детонационной волны в одномерном приближении. При распространении детонации по реальной трубе, однако, определяющую роль начинает играть влияние стенок, определяемое отношением внутреннего размера трубы к размеру детонашионной ячейки, и в случае труб малого диаметра подход ЗНД становится неприменим. Изменение характера спиновой детонации ацетилена при приближении к пределу давления экспериментально наблюдалось в [11]. Согласно данным [1], для заданного размера трубы существует предел начального давления, ниже которого формирование детонационных волн саморазложения ацетилена невозможно (для P = 100 кПа он составляет около 200 мм, для  $P = 300 \text{ к}\Pi \text{a}$  — около 25 мм). Таким образом, инструментарий аналитического и численного моделирования саморазложения ацетилена в узких каналах отсутствует, и прямое экспериментальное изучение остается единственным надежным способом получения необходимой информации.

Целью настоящей работы является изучение режимов распространения инициированного ударной волной саморазложения ацетилена в канале, ширина которого, согласно имеющимся данным [1], исключала развитие стабилизировавшейся летонационной волны.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Экспериментальная установка. Эксперименты проводились на установке типа ударная труба (УТ), схема которой представлена на рис. 1а. Камера высокого давления (КВД) имела круглое сечение диаметром  $d=30\,$  мм и длину 2.2 м, камера низкого давления (КНД) — квадратное сечение со стороной 27 мм и длину 2.6 м. Толщина стенок составляла 15–17 мм, что обеспечивало возможность работы с давлениями до 15 МПа. Камеры высокого и низкого давления разделялись алюминиевой диафрагмой толщиной  $0.1-1.0\,$  мм. В качестве толкающего газа использовался водород, давление разрыва диафрагмы составляло  $4-8\,$  МПа.





**Рис. 1.** Схемы экспериментальной установки (a), номерами отмечены датчики давления, и системы измерения экстинкции (б).

Эксперименты проводились как в чистом ацетилене, так и в ацетиленовых смесях, разбавленных аргоном до 10-30%. Кроме того, проводились эксперименты в ацетилен-кислородных смесях (30-x)%  $C_2H_2+x\%$   $O_2+70\%$  Ar, также разбавленных аргоном. Составы использованных смесей и режимов течений представлены в табл. 1. Смеси приготовлялись манометрическим образом и выдерживались в смесевом баллоне не менее 24 ч перед проведением эксперимента. Контрольные эксперименты проводились в чистом аргоне. Начальное давление составляло 30-250 кПа, т.е. было ниже критического для бескислородной детонации ацетилена для данного размера ударной трубы [1].

Камера низкого давления была оснащена шестью калиброванными пьезоэлектрическими датчиками давления серий РСВ113В22 (предел измерений — до 33.5 МПа) и РСВ113В24 (до 6.9 МПа), позволявшими регистрировать распространение по трубе фронта ударной волны (УВ) и значения давления в потоке за ним. Локальная скорость волны определялась как отношение расстояния между датчиками к разности времен прохождения фронта через них. Временное разрешение датчиков определялось их линейным размером и для характерной скорости УВ около 1000—2000 м/с составляло 2—3 мкс. Расстояния до датчиков от диафрагмы и торцевой плоскости УТ приведены в табл. 2.

Таблица 1. Экспериментальные параметры

Состав смеси	Начальное давление $p_1$ , кПа	Режим течения	
100% Ar	10-100	ударная волна	
$10\% \text{ C}_2\text{H}_2 + 90\% \text{ Ar}$	40-80	ударная волна	
$20\% C_2H_2 + 80\% Ar$	60–140	пульсирующая детонация	
$30\% \text{ C}_2\text{H}_2 + 70\% \text{ Ar}$	40–100	пульсирующая детонация	
$100\% C_2H_2$	30–100	ударная волна	
$29\% C_2H_2 + 1\% O_2 + 70\% Ar$	30–140	пульсирующая детонация	
$27\% C_2H_2 + 3\% O_2 + 70\% Ar$	30–150	пульсирующая детонация	
$25\% \text{ C}_2\text{H}_2 + 5\% \text{ O}_2 + 70\% \text{ Ar}$	60–150	пульсирующая детонация	
$20\% \text{ C}_2\text{H}_2 + 10\% \text{ O}_2 + 70\% \text{ Ar}$	30–125	пульсирующая детонация	
$15\% \text{ C}_2\text{H}_2 + 15\% \text{ O}_2 + 70\% \text{ Ar}$	10-250	стационарная детонация	

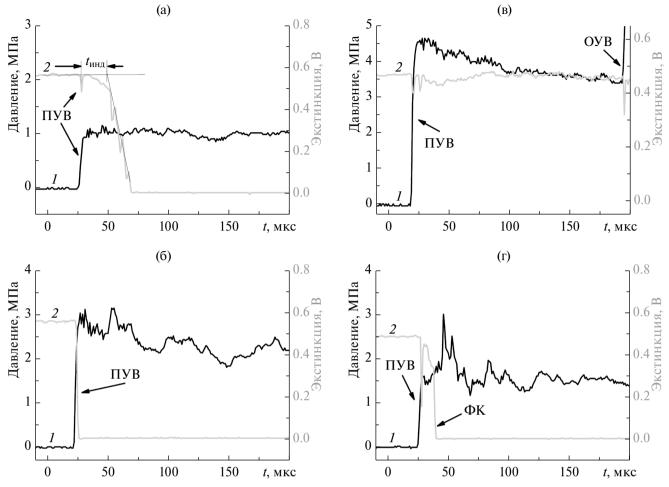
Таблица 2. Расположение датчиков давления

№ датчика (рис. 1a)	1	2	3	4	5	6
Расстояние от диафрагмы, мм	932	1230	1465	1865	2497	2541
Расстояние от торца УТ, мм	1668	1370	1135	735	103	59

Расположенное на расстоянии 59 мм от торца сечение УТ было оборудовано оптическими окнами и оснащено устройством для диагностики экстинкции излучения на длине волны 633 нм (рис. 1б). В качестве источника излучения использовался гелий-неоновый лазер АО ПЛАЗМА  $\Gamma$ H-5, в качестве детектора — AVESTA 0D-3A на основе фотодиода из Si с узкополосным светофильтром, усилитель Thorlabs PDA200C обеспечивал временное разрешение измерений ~2 мкс. Измерение лазерной экстинкции позволяет регистрировать формирование конденсированной фазы углерода (сажевых частиц) в исследуемой среде. В условиях настоящей работы, ввиду чрезвычайно высоких концентраций углерода, количественное измерение значений объемной доли конденсированной фазы было невозможным, и диагностика лазерной экстинкции использовалась лишь для определения времени индукции формирования сажевых частиц после прохождения фронта УВ. В качестве момента начала формирования сажи принималась точка пересечения касательной к сигналу экстинкции в точке его максимального наклона с опорным уровнем сигнала. Пример применения методики определения времени индукции приведен на рис. 2а.

Методы моделирования. Для моделирования кинетики пиролиза ацетилена использовался программный пакет OpenSMOKE++ [12]. Расчет параметров ударно-нагретых потоков за ударными волнами и параметров волн детонации в рамках теории Чепмена—Жуге выполнялся с помощью библиотеки SDToolbox [10], дополняющей

программный пакет Cantera [13]. Определение скорости Чепмена-Жуге может быть дано несколькими эквивалентными способами, ведущими к различным алгоритмам вычисления, равно хорошо работающим в случае простых смесей. В случае рассмотрения смесей с большим количеством компонентов, однако, приобретает особое значение устойчивость алгоритма и минимизация количества итераций [14]. Библиотека SDToolbox выполняет поиск минимальной сверхзвуковой скорости распространения разрыва, при которой существует решение, удовлетворяющее исходному состоянию смеси и находящимся в равновесном состоянии продуктам реакции. При этом используется алгоритм, основанный на аналитически установленном факте квадратичной зависимости скорости от отношения плотностей в окрестности точки Чепмена-Жуге [11]. В качестве основного кинетического механизма использовался один из наиболее полных механизмов пиролиза и горения углеводородов, разработанный Миланской группой POLIMI-CRECK [15]. Данная кинетическая схема общепризнанно обладает достаточно хорошими предсказательными возможностями для пиролиза и окисления широкого спектра углеводородных топлив (см., например, обзор [16]) и выгодно отличается тем, что позволяет в рамках стандартных программ моделирования газовой кинетики описать в том числе формирование крупных ПАУ и сажевых частиц с использованием так называемой секционной модели [17]. Моделирование проводилось в нульмерном приближении реактора постоянного



**Рис. 2.** Примеры профилей давления (*I*) и сигналов экстинкции (*2*) при распространении ударной волны в смеси 10%  $C_2H_2 + 90\%$  Ar,  $p_1 = 0.04$  МПа,  $p_2 = 1.06$  МПа (а); (б) при формировании детонационно-подобной волны в смеси 30%  $C_2H_2 + 70\%$  Ar,  $p_1 = 0.1$ ,  $p_2 = 1.74$ ; (в) при распространении детонационной волны по смеси 15%  $C_2H_2 + 15\%$   $O_2 + 70\%$  Ar,  $p_1 = 0.2$ ; (г) при развале детонационно-подобной структуры фронта на ударной волной и волной конденсации в смеси 30%  $C_2H_2 + 70\%$  Ar,  $p_1 = 0.08$  МПа; ПУВ, ОУВ — падающая и отраженная ударные волны;  $\Phi$ К — фронт конденсации.

объема, входными параметрами являлись температура, давление и состав смеси. Результатами расчетов являлись временные профили макропараметров среды и концентраций компонентов смеси, в том числе условных соединений, описывающих различные фракции конденсированного углерода.

Наличие в кинетической схеме соединений с чрезвычайно большим числом (до миллиона) атомов углерода в составе, однако, представляет вычислительную проблему, так как дестабилизирует итерационные методы нахождения параметров за ударными волнами и волнами детонации и препятствует сходимости. В связи с этим для расчетов параметров Чепмена—Жуге использовалась сокращенная версия механизма, описывающая пиролиз углеводородных соединений и рост ПАУ, включающих до 4−5 бензольных колец, дополненная условными реакциями графитизации малых ПАУ (С<sub>12</sub>H<sub>8</sub> → 12С(графит) + 4H<sub>2</sub>,

 $C_{16}H_{10} \rightarrow 16C$ (графит) +  $5H_2$  и т.д.), обеспечивавшими корректное описание экзотермических эффектов реакций конденсации углерода.

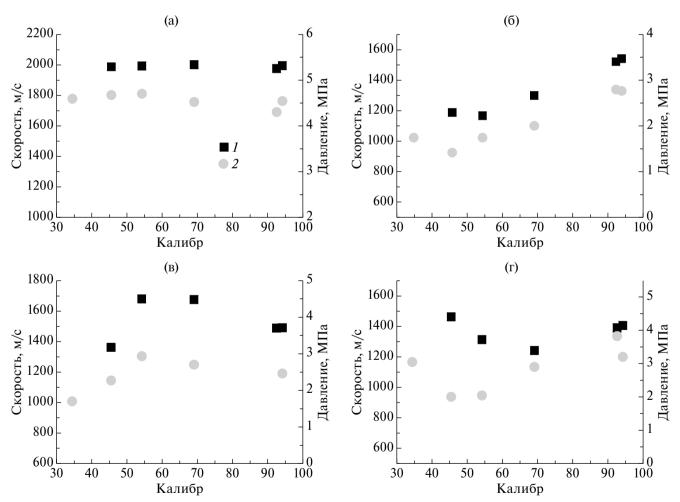
#### **РЕЗУЛЬТАТЫ**

В экспериментах регистрировалось как распространение ударных волн с постоянной скоростью, с пренебрежимо малым влиянием химических реакций на движение фронта, так и переход ударной волны в волну детонации с последующим ее движением также с постоянной скоростью. Наряду с этим, однако, в экспериментах со смесями с 20—30% ацетилена в аргоне, а также в смесях с небольшой добавкой кислорода (1—10%) при определенных значениях начального давления наблюдалось нестационарное распространение ударной волны с существенным изменением ее скорости, структуры фронта и характера процессов сажеобразования в ударно-нагретом потоке.

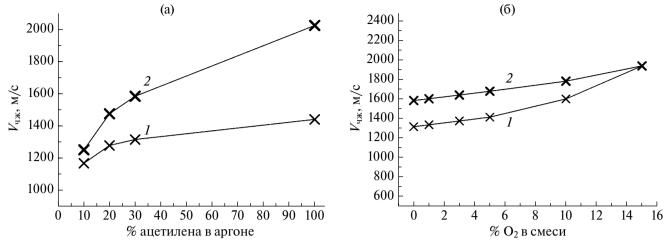
На рис. 2 представлены типичные сигналы давления и экстинкции, полученные в экспериментах. Рис. 2а соответствует режиму, в котором концентрация ацетилена и/или параметры инициирующей ударной волны оказывались недостаточными для ее ускорения и развития переходных режимов. Рост давления во фронте ударной волны соответствует последующему давлению в потоке за ней. Рост экстинкции, отражающий формирование сажевых частиц, происходит через некоторое время после прохождения фронта УВ. Очевидно, что в этих условиях сажеобразование не оказывает заметного влияния на инициирующую ударную волну. Рис. 26 соответствует переходному детонационно-подобному режиму распространения УВ. Рост сажи происходит за время, не превосходящее временного разрешения диагностики экстинкции (2 мкс), а во фронте ударной волны наблюдается пик давления, значительно превосходящий равновесное давление в ударно-нагре-

том потоке. Характер сигналов датчиков давления на рис. 2б близок к сигналам на рис. 2в, которые наблюдались в смеси  $C_2H_2 + O_2$  при распространении сформировавшейся детонационной волны с постоянной скоростью (рис. 2в), а также подобен сигналам давления, зарегистрированным в [3, 8] в экспериментах в трубе большего диаметра (70 мм), в которых прямой регистрацией пространственно-временного профиля излучения среды было показано, что волна конденсации углерода догоняла ударную волну и ускоряла ее, формируя типичную детонационно-подобную структуру. Рис. 2г соответствует сценарию, в котором детонационно-подобный фронт распадается на ударную волну и фронт конденсации, следующий с некоторой задержкой за ударной волной. Одновременно с фронтом волны конденсации наблюдается значительный скачок давления.

На рис. 3 представлены зависимости скорости УВ и давления за ее фронтом от координаты



**Рис. 3.** Примеры изменения скорости волны (I) и давления (Z) в ее фронте по длине трубы при распространении сформировавшейся детонации с постоянной скоростью в ацетилен-кислородной смеси 15%  $C_2H_2 + 15\%$   $C_2 + Ar$  при  $p_1 = 0.2$  МПа (a) и в смесях  $C_2H_2 + Ar$  в различных режимах: (б) ускорения волны в смеси 30%  $C_2H_2 + 70\%$  Ar,  $p_1 = 0.1$  МПа; (в) замедления волны в сходном режиме в смеси 30%  $C_2H_2 + 70\%$  Ar,  $p_1 = 0.09$ ; (г) пульсирующего режима распространения волны (перехода замедления в ускорение) в смеси 20%  $C_2H_2 + 80\%$  Ar,  $p_1 = 0.108$ .



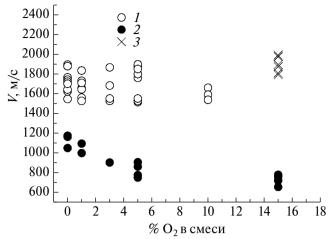
**Рис. 4.** Расчетные скорости Чепмена—Жуге детонационной волны, распространяющейся по смесям с различным содержанием ацетилена в аргоне (а) при  $P=70~\mathrm{k\Pi a}$  и  $\pm 10~\mathrm{m/c}$  для  $30-150~\mathrm{k\Pi a}$  и в различных ацетилен-кислородных смесях, разбавленных аргоном до 30% при  $P=70~\mathrm{k\Pi a}$  и  $\pm 10~\mathrm{m/c}$  для  $30-150~\mathrm{k\Pi a}$  (б): 1- результаты расчета с использованием механизма CRECK [15], 2- CRECK, дополненного реакциями графитизации.

вдоль оси трубы. В ацетилен-кислородной смеси формировалась движущаяся с постоянной скоростью волна детонации (рис. 3а). В бескислородных же смесях и смесях с небольшой добавкой кислорода (1-10%), несмотря на приближение зоны роста сажевых частиц (и, соответственно, энерговыделения) к фронту ударной волны и его ускорение, формирования стационарного режима детонации не происходило. В экспериментах наблюдалось как ускорение волны (рис. 36), так и ее замедление при тех же исходных параметрах (рис. 3в), а также режим "пульсаций", в котором замедление сменялось ускорением (рис. 3г). В сечении, в котором регистрировалась максимальная скорость, наблюдался одновременный приход фронта ударной волны и волны конденсации (рис. 26). В случае же регистрации замедления скорости волна конденсации распространялась с некоторой задержкой относительно ударной волны и сопровождалась дополнительным скачком давления (рис. 2г).

Результаты расчета равновесной скорости детонационной волны в рамках теории Чепмена-Жуге представлены на рис. 4. Серыми крестами обозначены данные, полученные при использовании механизма [15] (не описывающего формирование крупных сажевых частиц) без модификаций, черными – при дополнении механизма реакциями графитизации углерода. Добавленные реакции существенно изменяют равновесный состав продуктов реакции, что приводит к значительному возрастанию скорости детонационной волны; полученное для 100% ацетилена значение ~2000 м/с хорошо согласуется с литературными данными [1]. Расчет демонстрировал достаточно слабую зависимость скорости Чепмена— Жуге от начального давления смеси: в диапазоне 30-150 кПа отклонение скорости от рассчитанной для p=70 кПа не превышало 30 м/с для ацетилен-кислородной смеси и 10 м/с — для смесей ацетилена с аргоном, т.е. не превышало точности экспериментальных измерений и размера символов на рис. 4.

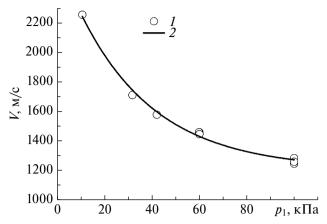
Экспериментально зарегистрированные максимальные скорости распространения фронта УВ в ацетилен-кислородных смесях при начальных давлениях 30-150 кПа представлены на рис. 5. Точки хорошо разделяются на группы, соответствующие распространению ударной волны без развития детонации (700-1200 м/с) и с формирующейся или уже сформировавшейся детонационной волной (1500-2000 м/с). Как видно из сопоставления рис. 5, 46, наблюдающаяся в эксперименте скорость детонационной волны (крестики на рис. 5) с хорошей точностью соответствует предсказываемой теорией Чепмена-Жуге. Стоит отметить, что совпадение экспериментальных значений скорости детонации в этих режимах с теоретическими значениями в рамках одномерной теории ЗНД, по-видимому, отражает тот факт, что величина детонационной ячейки становится заметно меньше размера трубы (27 мм). Однако стационарная детонация наблюдалась только в смеси 15% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 15% O<sub>2</sub> + 70% Ar (крестики на рис. 5). По мере уменьшения содержания кислорода в смеси и падения энерговыделения режим распространения ударной волны перестает быть стационарным - наблюдаются существенные колебания скорости ударной волны (белые кружочки на рис. 5). Давление во фронте ударной волны во всех рассмотренных смесях превышало расчетное для инициирующей ударной волны.

Анализ влияния энерговыделения при конденсации углерода на скорость ударной волны



**Рис. 5.** Зависимость максимальной зарегистрированной скорости распространения фронта волны от концентрации кислорода в смесях (30-x)% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + +x% O<sub>2</sub> + Ar: 1- пульсирующая детонация, 2- ударная волна, 3- стационарная детонация.

требует сопоставления фактически зарегистрированной скорости УВ с "замороженной", реализующейся для заданных начальных соотношений значений давления  $p_4/p_1$  в камерах низкого и высокого давления при разрыве диафрагмы без учета кинетических процессов в ударно-нагретом потоке. В условиях эксперимента, однако, проконтролировать давление в  $KBД p_4$  в момент разрыва диафрагмы не представлялось возможным. Кроме того, хотя задача о распаде разрыва в идеальном газе с известными термодинамическими свойствами может быть решена итерационными методами, переходные процессы при открытии диафрагмы ударной трубы приводят к тому, что фактическая скорость формирующейся в КНД ударной волны оказывается достаточно далекой от расчетной даже в инертных газах. В связи с этим была проведена дополнительная серия экс-

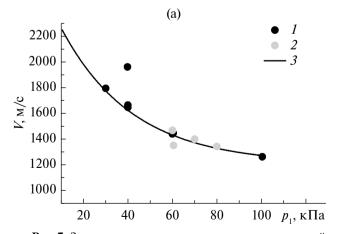


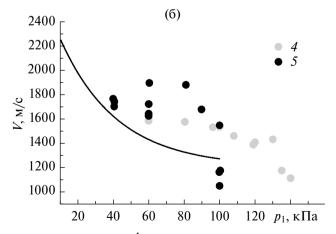
**Рис. 6.** Зависимость максимально зарегистрированной скорости распространения фронта ударной волны от начального давления: 1 — экспериментальные значения в 100% Ar, 2 — аппроксимация точек 1.

периментов в аргоне при аналогичных давлениях толкающего газа. Результирующая зависимость скорости ударной волны от начального давления в КНД при использовании диафрагмы 1 мм представлена на рис. 6. При аналогичных начальных условиях скорость ударной волны в ацетилене будет отличаться от скорости в аргоне в меньшую сторону вследствие уменьшения коэффициента адиабаты и уменьшения молярной массы.

Зарегистрированные максимальные скорости распространения фронта УВ в бескислородных смесях ацетилена с аргоном при различных начальных давлениях в КНД и постоянных давлениях в КВД при разрыве диафрагмы представлены точками на рис. 7.

Для смесей 100%  $C_2H_2$  и 10%  $C_2H_2 + Ar$  (рис. 7а) разброс точек невелик, а зависимость скорости УВ от начального давления носит монотонно убывающий характер, типичный для параметров инициирующей ударной волны. В смесях, содержащих





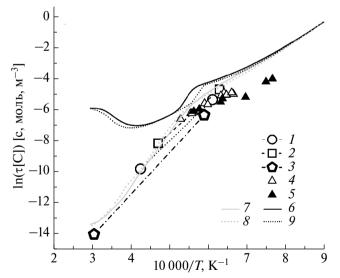
**Рис. 7.** Зависимости максимально зарегистрированной скорости распространения фронта волны от начального давления в смесях без развития детонации (а): I – экспериментальные значения для 100%  $C_2H_2$ , 2-10%  $C_2H_2+90\%$  Ar, 3 – предсказываемая скорость УВ без учета энерговыделения за фронтом; с пульсирующей детонацией (б): 4 – экспериментальные значения для 20%  $C_2H_2+80\%$  Ar, 5-30%  $C_2H_2+70\%$  Ar.

20% и 30% ацетилена (рис. 76), в которых наблюдался пульсирующий режим распространения волны, разброс велик. Скорости в области 1000-1300 м/с соответствуют значениям инициирующей ударной волны. Можно отметить, что регистрируются как значения близкие к расчетной скорости Чепмена-Жуге в соответствующей смеси (1500-1600 м/с), так и значительно большие, приближающиеся к 2000 м/с. Можно видеть, что при больших начальных давлениях  $p_1$  (и, соответственно, небольших соотношениях  $p_4/p_1$ , т.е. при заведомо низких температурах ударно-нагретого потока и медленных процессах пиролиза ацетилена и сажеобразования, не влияющих на газодинамику) измеренная максимальная скорость в смесях с 20-30% ацетилена в аргоне лежит ниже кривой для скоростей УВ в аргоне. В случае совсем небольших начальных давлений (40 кПа и менее) скорость инициирующей ударной волны сопоставима (или даже превосходит) по величине ожидаемую скорость детонации в данных смесях. В случае промежуточных начальных давлений удалось зарегистрировать скорости, заметно превышающие по величине скорость инициирующей ударной волны. Таким образом, наблюдается процесс нестационарного "пульсирующего" характера.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из ключевых параметров, определяющих возможность ускорения ударной волны протекающими за ее фронтом процессами конденсации, является время индукции сажеобразования. Отметим, что в случае развитой детонации оно также определяет характерный размер детонационной ячейки и тем самым саму возможность устойчивого распространения детонации по трубе заданного диаметра. Большинство современных кинетических механизмов, хорошо описывающих сажеобразование при горении и пиролизе различных углеводородов, сталкиваются с трудностями при описании пиролиза ацетилена – выход как ПАУ, так и сажи оказывается существенно заниженным, а значения времен индукции сажеобразования — завышенными [18]. В литературе обсуждаются предположения о том, что данные модели не учитывают некоего дополнительного пути образования зародышей сажи, критически важного именно для ацетилена, и предпринимаются попытки создания альтернативных механизмов (см., например, [19, 20]), встречающие, однако, существенную критику [21]. Детальный анализ и развитие кинетических механизмов не входило в задачи настоящей работы, поэтому расчеты выполнялись в рамках консервативного подхода с использованием механизма CRECK [17].

Детальный обзор имеющихся данных по временам индукции сажеобразования в ацетилене был выполнен в [22]. Было показано, что экспериментальные данные в широких диапазонах относительных концентраций (0.1–30.0%) и давлений могут быть описаны единой зависимостью, будучи нормированы на абсолютную концентрацию углерода в смеси (рис. 8). Также на рис. 8 представлены результаты выполненного моделирования. Определялись времена индукции формирования пирена С<sub>16</sub>Н<sub>10</sub>, широко рассматриваемого в качестве возможного прекурсора сажи, и условных соединений BIN5, соответствующих малым сажевым частицам диаметром около 2 нм. Видно, что в области температур >1500 К наблюдается хорошее согласие экспериментальных времен индукции с расчетными для ранних стадий роста ПАУ (формирования пирена), однако последующий рост углеродных частиц описывается совершенно неудовлетворительно, и время индукции сажеобразования оказывается завышенным на порядок и более. В области низких температур наблюдается существенное завышение времени индукции для всех вариантов расчета. Таким образом, современные кинетические механизмы не позволяют достоверно описать динамику роста сажевых частиц и более надежным источником информации о временах индукции сажеобразования в ацетиленовых смесях остаются экспериментальные данные.

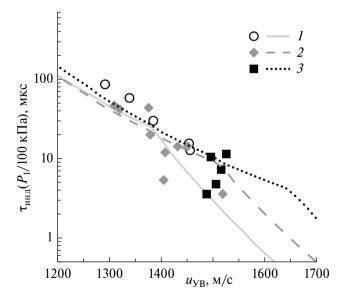


**Рис. 8.** Выполненное в [22] обобщение экспериментальных данных [7, 23–25] по временам индукции сажеобразования в смесях ацетилена с аргоном: 1-0.2-1.0% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, [23]; 2-5% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, [24]; 3-10% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, [25]; 4-20% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, [7]; 5-30% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, [7]; и результаты моделирования с использованием механизма CRECK [17]: 6-100% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 0.3 МПа по C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>; 7-100% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 0.3 МПа по BIN5; 8-30% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Ar, 3 МПа по C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>; 9-30% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 3 МПа по BIN5.

Подчеркнем, что представленные на рис. 8 результаты получены в неподвижной газовой среде за отраженными ударными волнами и полразумевают отсутствие какого-либо влияния газодинамики на кинетические процессы в отличие от экспериментальных данных, полученных в этой работе за падающей ударной волной. Путем обобщения этих данных в [22] была выведена эмпирическая зависимость времени индукции сажеобразования от концентрации углерода и термодинамических параметров газовой среды, которая затем была преобразована в зависимость нормированного на начальное давление времени индукции от скорости ударной волны (с учетом скорости потока за волной и соответствующего преобразования времени при наблюдении в фиксированном сечении УТ). На рис. 9 зависимости времени индукции сажеобразования для смесей 10-30% С<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Ar показаны линиями, а точки отражают фактически зарегистрированные экспериментальные значения.

В смеси 10% С<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Аг зарегистрированные значения времен индукции хорошо согласуются с предсказываемыми по [22], и их разброс минимален. Это указывает на то, что зона сажеобразования движется за фронтом ударной волны с той же скоростью, не догоняя ее и не оказывая заметного влияния на ее движение, что согласуется с данными на рис. 7а.

В смесях, содержащих 20-30% С $_2$ Н $_2$ , наблюдается существенный разброс времен индукции при заданных скоростях фронта УВ. Часть их оказывается лежащей ниже эмпирической зависимости.



**Рис. 9.** Предсказываемые зависимости времени индукции сажеобразования от скорости УВ без учета энерговыделения в ударно-нагретом потоке (линии) [22] и полученные в эксперименте значения (точки): 1-10%  $C_2H_2+Ar$ , 2-20%  $C_2H_2+Ar$ , 3-30%  $C_2H_2+Ar$ .

Такое сокращение времени индукции указывает на то, что энерговыделение в зоне конденсации приводит к тому, что волна конденсации догоняет фронт ударной волны и ускоряет его. Энерговыделение при этом оказывается недостаточным для поддержания движения фронта с этой скоростью: скорость потока за зоной сажеобразования, в отличие от режима сформировавшейся детонации, оказывается дозвуковой, и волна разрежения может достигать ее и вызывать падение температуры.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили определить область режимов распространения волны саморазложения ацетилена, при которых эта волна уже оказывает влияние на инициирующую ударную волну, но все же не образует устойчивой детонации. Для практического использования данных результатов необходимо дальнейшее уточнение кинетических механизмов саморазложения ацетилена, которое позволит количественно описать такие переходные режимы распространения волны конденсации.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследовано распространение волны саморазложения ацетилена по ударно-нагретому потоку в канале малого диаметра и ее взаимодействие с фронтом ударной волны. Зарегистрирован неустойчивый режим распространения волны конденсации, характеризующийся циклическими колебаниями скорости фронта ударной волны и характера процессов за ее фронтом. Показано, что полученные результаты свидетельствуют о несовершенстве существующих кинетических механизмов, описывающих процессы сажеобразования при пиролизе ацетилена. Результаты работы могут быть применены при разработке рекомендаций по обеспечению безопасности промышленных производств, использующих ацетиленсодержащие смеси, а также при разработке новых энергетических циклов на основе энергии конденсации углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ-21-19-00390.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов Б.А. Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969. 180 с.
- 2. *Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортов В.Е.* Формирование детонационной волны при термическом разложении ацетилена // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. Вып. 2. С. 101.
- 3. *Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Фортов В.Е.* Формирование детонационной волны при конденсации пересыщенного углеродного пара // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 862.

- 4. Голуб В.В., Гуренцов Е.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортов В.Е. Энергетика детонационного пиролиза ацетилена // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 383.
- Еремин А.В., Фортов В.Е. Детонационная волна конденсации // УФН. 2021. Т. 191. № 11. С. 1131.
- Berthelot M., Le Chatelier H.L. Sur la vitesse de detonation da l'acetylene // Comptes Rendus. 1899. V. 129. P. 427.
- 7. Емельянов А.В., Еремин АВ., Макеич А.А., Фортов В.Е. Формирование детонационной волны конденсации // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. Вып. 9. С. 556.
- 8. *Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортов В.Е.* Формирование детонационной волны при химической конденсации углеродных наночастиц // ИФЖ. 2010. Т. 83. № 6. С. 1130.
- Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg. Carbon Condensation Wave in C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Initiated by a Shock Wave // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. Iss. 1. P. 525.
- 10. Browne S., Ziegler J., Bitter N., Schmidt B., Lawson J., Shepherd J.E. SDToolbox Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling. Explosion Dynamics Laboratory. GALCIT Tech. Report FM2018.001. https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/doc/ShockDetonation/ShockDetonation.pdf
- 11. *Манжалей В.И*. О детонации ацетилена вблизи предела // ФГВ. 1975. Т. 11. № 1. С. 146.
- 12. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. Open-SMOKE++: An Object-oriented Framework for the Numerical Modeling of Reactive Systems with Detailed Kinetic Mechanisms // Computer Physics Communications. 2015. V. 192. P. 237.
- Goodwin D.G., Moffat H.K., Schoegl I., Speth R.L., Weber B.W. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. Version 2.6.0. 2022. https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.6387882
- Валишев А.И. Расчет параметров детонации смесей апетилена // ФГВ. 1997. Т. 33. № 2. С. 98.
- 15. Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A., Pelucchi M., Cuoci A., Faravelli T. Reduced Kinetic Schemes of Com-

- plex Reaction Systems: Fossil and Biomass-derived Transportation Fuels // Int. J. Chem. Kinetics. 2014. V. 46(9). P. 512.
- Tao H., Wang H.Y., Ren W., Lin K.C. Kinetic Mechanism for Modeling the Temperature Effect on PAH Formation in Pyrolysis of Acetylene // Fuel. 2019. V. 255. P. 115796.
- 17. Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T. Kinetic Modeling of Particle Size Distribution of Soot in a Premixed Burner-stabilized Stagnation Ethylene Flame // Combust. Flame. 2015. V. 162(9). P. 3356.
- 18. *Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю.* К вопросу о влиянии малой примеси ацетона на процесс термического саморазложения ацетилена // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 897.
- 19. *Krestinin A.V.* Polyyne Model of Soot Formation Process // Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 1557.
- 20. Agafonov G.L., Bilera I.V., Vlasov P.A., Kolbanovskii Yu.A., Smirnov V.N., Tereza A.M. Soot Formation During the Pyrolysis and Oxidation of Acetylene and Ethylene in Shock Waves // Kinet. Catal. 2015. V. 56. P. 12.
- Richter H., Howard J.B. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot—A Review of Chemical Reaction Pathways // Prog. Energ. Combust. 2000. V. 26. P. 565.
- 22. *Eremin A.V.* Formation of Carbon Nanoparticles from the Gas Phase in Shock Wave Pyrolysis Processes // Progress in Energy and Combustion Science. 2012. V. 38. Iss. 1. P. 1.
- 23. Knorre V.G., Tanke D., Thienel T.H., Wagner H.Gg. Soot Formation in the Pyrolysis of Benzene/Acetylene and Acetylene/Hydrogen Mixtures at High Carbon Concentrations // Proc. Combust. Inst. 1996. V. 26. P. 2303.
- 24. *Yoshizawa Y., Kawada H., Kurokawa M.* A Shock-tube Study on the Process of Soot Formation from Acetylene Pyrolysis // Proc. Combust. Inst. 1979. V. 17. P. 1375.
- Tanzawa T.W., Gardiner C.J. Thermal Decomposition of Acetylene // Proc. Combust. Inst. 1979. V. 17. P. 563.

УЛК 533.17. 544.45

# ПЕРЕМЕШИВАНИЕ ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ И ЕГО ГОРЕНИЕ ПРИ ПРЯМОЙ СТРУЙНОЙ ПОДАЧЕ В КАМЕРУ СГОРАНИЯ МАЛОГО ОБЪЕМА

© 2024 г. А. Е. Смыгалина\*, А. Д. Киверин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия \*E-mail: smygalina-anna@yandex.ru
Поступила в редакцию 22.11.2023 г.
После доработки 14.02.2024 г.
Принята к публикации 14.02.2024 г.

В работе проведено численное моделирование процесса перемешивания водорода с воздухом и последующее его горение при прямой струйной подаче водорода и его воспламенении от стороннего источника. Импульсное струйное течение моделируется с помощью камеры высокого давления, где водород хранится изначально при давлении до 700 атм. Истечение водорода реализуется через систему клапанов, количество которых варьируется от одного до шести. Время подачи водорода рассчитывается, исходя из оценки содержания водорода в камере сгорания, соответствующего стехиометрическому соотношению компонентов водородно-воздушной смеси. Размеры камеры сгорания выбраны соответствующими размерам камеры сгорания малогабаритного газопоршневого двигателя. Таким образом моделируется процесс прямой подачи водорода в камеру сгорания. В серии расчетов воспламенение осуществляется на разных стадиях перемешивания, что позволяет оценить эффективность работы системы прямой подачи водорода, включая полноту сгорания подаваемого в камеру сгорания топлива. Показано, что наиболее быстро перемешивание осуществляется при подаче водорода через систему из шести щелей, при этом время перемешивания составляет около 25 мс. Последующее воспламенение приводит к сгоранию водородно-воздушной смеси за время порядка 1 мс, степень недогорания водорода составляет 9.5%.

#### **DOI:** 10.31857/S0040364424020185

#### ВВЕДЕНИЕ

Использование водорода как газообразного топлива в настоящее время широко рассматривается в применении к двигателям различных типов, в частности, к двигателям внутреннего сгорания, работающим как на традиционных топливах с примесями водорода [1-3], так и на водороде как основном топливе [4-12]. При оптимизации работы двигателя необходимо учитывать все технологические процессы, такие как подача топлива (водорода), его перемешивание с окислителем (воздухом) [13, 14], воспламенение [15] и сгорание [16]. Основными целями оптимизации водородных двигателей являются обеспечение отсутствия нештатных режимов горения водорода, исключение из конструкции двигателя дополнительных устройств подачи топлива (в этом случае перспективной является прямая подача топлива [4-12]), как можно более совершенное перемешивание водородно-воздушной смеси и полное сгорание водорода [13].

Обзор литературы показывает, что в настоящее время активно разрабатываются устройства с прямой подачей газообразного водорода [4—12]. При

этом разработка таких устройств сопровождается оценкой перемешивания водорода с воздухом [4–8, 12]. В большинстве работ рассматриваются подходы по использованию бедных смесей водорода с воздухом для работы двигателя. В [4] в экспериментах и численном моделировании осуществлялась прямая подача газообразного водорода в цилиндр двигателя в процессе такта сжатия. Отмечается, что такой подход приводит к более высокому КПД двигателя и уменьшает риск обратной вспышки и предварительного воспламенения. При этом давление впрыска достигало 100 атм и впрыск происходил через форсунку с одним отверстием. Сравнивались расчетные и экспериментальные поля мольной доли водорода на разных этапах формирования горючей смеси. В [5] анализировался процесс впрыска водорода в судовом двигателе с искровым зажиганием с диаметром 390 мм и ходом поршня 550 мм. Давление впрыска варьировалось вплоть до 630 атм (при этом значении длительность впрыска соответствует 10° угла поворота коленчатого вала, а диаметр сопла впрыска составляет 2 мм). В работе сделан вывод о целесообразности использования

давления впрыска 300 атм, длительности впрыска, соответствующей 10° угла поворота коленчатого вала, и диаметра сопла впрыска 2.8 мм для обеспечения наибольшей степени гомогенности состава топливно-воздушной смеси непосредственно перед срабатыванием системы зажигания. Экспериментально-теоретическое исследование [6] посвящено подготовке смеси в двигателе с искровым зажиганием. Использовалась форсунка с одним отверстием, а давление впрыска составляло 100 атм. Диаметр цилиндра и ход поршня равны 92 и 85 мм соответственно. Получены поля мольной доли водорода в процессе впрыска и сжатия смеси. Проводится сопоставление расчетов с разной геометрией сопла.

В [7] представлен численный анализ формирования водородно-воздушной смеси в процессе впрыска и последующего горения смеси в двигателе с искровым зажиганием. Использовался цилиндр большого диаметра (137.2 мм) с ходом поршня 171.4 мм. Давление впрыска составляло 20 атм. Варьировались моменты времени начала впрыска и поджига. В результате отмечено, что время впрыска сильно влияет на степень однородности смеси: при запаздывающем впрыске имеет место большая неоднородность состава смеси в камере сгорания. В [8] представлены экспериментальные данные по горению водорода в двигателе большой мощности, а также результаты численного моделирования основных процессов в водородном двигателе: искрового поджига, распространения пламени, самовоспламенения и образования NO<sub>x</sub>. Рассмотрены как прямая, так и распределенная подачи топлива. Сделан вывод о том, что для системы с прямой подачей топлива необходимо оптимизировать процесс формирования топливно-воздушной смеси и сократить теплопотери в стенки камеры сгорания для повышения КПД.

В экспериментальной работе [9] водород впрыскивается под давлением 50 либо 70 атм в цилиндр в процессе такта сжатия. Исследуется влияние времени впрыска топлива и давления впрыска на эффективность работы двигателя. Получен максимальный крутящий момент 142.7 Нм для случая горения богатой смеси вблизи стехиометрического соотношения. В [10] экспериментально исследовано влияние угловой скорости вращения коленчатого вала, нагрузки двигателя, эквивалентного соотношения, угла опережения зажигания и времени начала впрыска на циклические колебания в процессе работы двигателя на водороде. Указано, что прямая подача топлива обеспечивает высокий термический КПД, а также ограничивает или сокращает появление нештатных режимов горения. В [11, 12] исследования проведены для режимов работы двигателя на бедных [11] и ультра-бедных [12] смесях водорода с воздухом. При этом в экспериментах [11] и численных расчетах [12] используются близкие параметры: давление впрыска — 50—150 атм, впрыск через сопло с одним отверстием, диаметр цилиндра и ход поршня — 82 и 93.2 мм, 83 и 92 мм (значения диаметра и хода можно назвать типичными: во многих работах эти величины близки к указанным). В [12] получены поля мольной доли водорода при струйной подаче водорода и формировании его смеси с воздухом.

Отдельно следует отметить подход микроперемешивания при прямой подаче топлива в камеру сгорания [17]. В настоящее время этот подход в большей мере рассматривается применительно к газотурбинным энергетическим установкам [18, 19], но следует ожидать, что реализация такой системы может оказаться продуктивной и применительно к поршневым двигателям. Подход микроперемешивания заключается в том, что прямая подача топлива осуществляется через систему распределенных в пространстве форсунок. При реализации таких условий приготовление топливно-воздушной смеси происходит в области взаимодействующих друг с другом микроструй, что способствует улучшению степени гомогенности получаемой топливно-воздушной смеси. Осуществление многоканального впрыска газообразного топлива (водорода) в камеру сгорания может быть реализовано посредством аккумуляторной топливной системы [20]. При этом в качестве источника можно использовать современные баллоны для хранения сжатого водорода, давление в которых на сегодняшний день достигает 700 атм [21]. Описанная здесь система прямой подачи водорода в камеру сгорания представляется весьма перспективной, и с учетом этого основной целью настоящего исследования ставится изучение особенностей процессов перемешивания и сгорания водорода в воздухе при прямой его подаче в камеру сгорания посредством серии разнесенных в пространстве импульсных струй.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Методами численного моделирования исследуется впрыск топлива непосредственно из камеры высокого давления, где хранится газообразный водород под давлением 700 атм, через систему клапанов в камеру сгорания, размеры которой соответствуют камере малогабаритного поршневого двигателя. Численное моделирование проводится в двумерной постановке в декартовых координатах. В камеру поступает количество водорода, необходимое для образования стехиометрической смеси с содержащимся в камере воздухом. Для разных конфигураций клапанов время поступления водорода в камеру

различно. Размеры камеры не изменяются в ходе расчетов, так как предполагается, что впуск про-исходит в момент достижения поршнем верхней мертвой точки, т.е. именно в камеру сгорания.

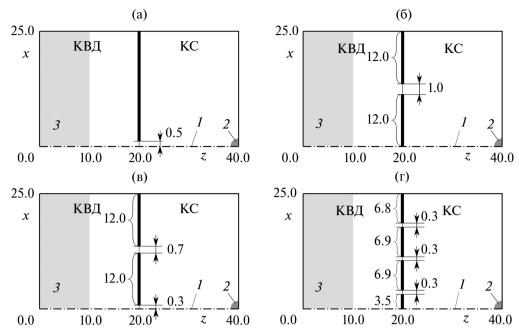
Решение данной задачи проводится с помощью математической модели, которая представляет собой систему уравнений газодинамики Навье—Стокса с учетом процессов молекулярного переноса: вязкости, теплопроводности, диффузии. Кроме того, в модели учитывается процесс химического превращения, согласно детальному механизму окисления водорода [22], в котором принимают участие восемь химических компонентов: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H, O, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Окисление азота воздуха не рассматривается, N<sub>2</sub> учитывается лишь как третий компонент в трехчастичных реакциях. Система уравнений газодинамики с учетом указанных процессов записывается в традиционном виде и представлена в [23].

Численное решение системы уравнений газодинамики проводится модифицированным методом "крупных частиц" второго порядка точности по пространству и первого порядка точности по времени, описанным в [24] и успешно применяемым авторами для решения различных задач газодинамики горения водорода: от моделирования горения в двигателе с искровым зажиганием [25, 26] до перехода горения в детонацию [27] и самовоспламенения водорода при его струйном истечении в воздух [23, 28, 29]. Отметим, что используемая модель и реализующий ее численный метод воспроизводят все особенности эволюции течения без введения дополнительных подсеточных моделей турбулентности. Так, в работе [30], где с применением используемой в настоящей работе модели и вычислительного метода анализировалась эволюция пульсаций скорости в двухмерном расчете сжатия газа под поршнем, расчеты показали удовлетворительное согласие с экспериментом [31], в том числе в отношении неочевидных особенностей в эволюции пульсаций скорости. Также следует отметить, что особенностью постановки задачи, рассматриваемой в настоящей работе, является использование подробных расчетных сеток, позволяющих разрешать мелкомасштабные структуры порядка ширины фронта пламени. В связи с этим для разрешения мелкомасштабной структуры течения не требуется использование подсеточных моделей турбулентности.

Основной задачей настоящего исследования ставилось изучение на качественном уровне особенностей эволюции течения в камере сгорания при прямой подаче водорода и последующем его воспламенении. При этом решено ограничиться плоской двумерной постановкой задачи в декартовых координатах (x, z). В рамках исследования рассмотрено несколько конфигураций, отли-

чающихся друг от друга количеством, размером и расположением щелей, через которые поступает водород. При этом в плоской двумерной постановке залачи отношение ширин шелей соответствует отношению их плошадей, что значительно упрощает параметрический анализ решения. Все четыре варианта расчетных областей представлены на рис. 1. Во всех случаях расчетная область разделена жесткой перфорированной стенкой толщиной 1 мм на камеру высокого давления (КВД) и камеру сгорания (КС). В начальный момент времени КВД заполнена неподвижным водородом под давлением 700 атм при температуре 300 К, а камера сгорания — неподвижным воздухом при нормальных условиях (1 атм, 300 К). При условии неизменных размеров расчетной области моделируются следующие процессы: 1) истечение водорода из КВД в КС при открытых щелях; 2) перемешивание водорода в КС при закрытых щелях; 3) поджиг смеси в КС и ее сгорание также при закрытых щелях. Предполагается, что процесс перемешивания, а также сгорание происходят достаточно быстро, так что истечение осуществляется в камеру сгорания, имеющую малые и не изменяющиеся в ходе всех процессов размеры (ширина -50.0, высота -20.0 мм). Нижняя граница расчетной области соответствует плоскости симметрии. С учетом этого рассматривались следующие конфигурации щелей, выполняющих функции клапанов: одна щель, расположенная посередине стенки, полушириной 0.5 мм (рис. 1а); две щели по 1 мм шириной, расположенные симметрично относительно плоскости симметрии (рис. 1б); три щели шириной 0.7, 0.6, 0.7 мм (рис. 1в); шесть щелей по 0.3 мм шириной (рис. 1г). Таким образом, суммарная ширина щелей составляет 1.0 для варианта на рис. 1а и около 2.0 мм для вариантов на рис. 16–1г. Размеры и расстояние между щелями выбирались такими, чтобы при впуске водорода под высоким давлением в воздух не происходило самовоспламенения. При моделировании в качестве ориентира использовалась работа [28], однако в настоящем исследовании истечение осуществляется за малый отрезок времени, так что параметры из [28] заведомо обеспечивают отсутствие самовоспламенения, тогда как в [28] истечение происходило неограниченное время и такие условия создавались.

Расчеты выполнялись в следующей последовательности. После впуска водорода в количестве, необходимом для образования стехиометрической смеси его с находящимся в КС воздухом, щели мгновенно закрывались. Далее происходило перемешивание. После этого осуществлялся искровой поджиг в различные моменты времени, т.е. на разных стадиях перемешивания. Такая постановка задачи представляет в первую очередь



**Рис. 1.** Расчетная область, разделенная стенкой с щелями на КВД и КС; I — плоскость симметрии, 2 — положение искры, 3 — область с грубой сеткой.

интерес для анализа степени недогорания при сжигании горючих смесей разной степени перемешанности. Искровой поджиг моделировался как вклад в течение 12 мкс дополнительной энергии, составляющей 23 Дж/м, в малой области в форме четверти круга радиусом 4.0 мм, располагающейся в центре стенки, противоположной стенке с щелями (рис. 1). Основным критерием выбора параметров модельного источника зажигания являлось устойчивое воспламенение смеси и дальнейшее распространение горения в объеме камеры сгорания. При этом интенсивность источника воспламенения и суммарная вложенная энергия заведомо превышают критические значения, необходимые для инициирования горения в стехиометрической водородно-воздушной смеси. Это, однако, оправдано в виду целесообразности использования единой модели источника для инициирования горения во всех рассмотренных случаях, включая случаи существенно неоднородного распределения водорода в объеме камеры сгорания, когда срабатывание искры может происходить в области обедненной смеси. Принятая модель зажигания с заданными параметрами использовалась ранее и хорошо зарекомендовала себя в работах авторов по моделированию горения околостехиометрических смесей водорода с воздухом в двигателе с искровым зажиганием.

Крайне важно оценить, допустимо ли для описания исследуемых процессов впрыска и сгорания водорода использовать выбранный механизм химической кинетики [22]. В рамках принятой постановки задачи избыточное давление внутри камеры сгорания при подаче заданной массы

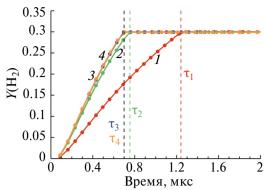
водорода меняется в пределах 40% от нормального, что лежит в диапазоне верификации кинетической модели [22]. Ранее в [25] проводилось моделирование горения в двигателе с искровым зажиганием водородно-воздушных смесей с использованием механизма [22]. Удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментально полученных индикаторных диаграмм позволяет допустить уместность использования этого механизма и при решении поставленной здесь задачи.

Вся расчетная область для каждой конфигурации щелей (рис. 1) разделена на область с грубой сеткой -200 мкм (серые области на рис. 1), и область с мелкой сеткой — 100 мкм (белые области на рис. 1). Наибольший интерес представляют процессы, протекающие в камере сгорания, поэтому в левой части КВД задана грубая сетка. Полагается, что размер сетки 100 мкм является достаточным для получения достоверных результатов при моделировании впуска водорода под высоким давлением в КС, его перемешивания и сгорания при искровом поджиге. Ранее в [26] шаг 100 мкм был использован при моделировании горения околостехиометрических составов водорода с воздухом в цилиндре двигателя с искровым зажиганием. Аналогично [26] в данном исследовании используется такой же шаг расчетной сетки. Кроме того, дополнительно проведены тест на сходимость решения по шагу расчетной сетки при расчете перемешивания и анализ скорости горения при использовании выбранного шага. Результаты этих тестов представлены в Приложении. Выбор расчетного шага по времени производился согласно критерию Куранта-Фридрихса-Леви. Решение

уравнений химической кинетики в каждой расчетной ячейке осуществлялось методом Гира. Полученное решение являлось устойчивым во всем рассмотренном диапазоне изменения температуры, давления и локального состава смеси.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

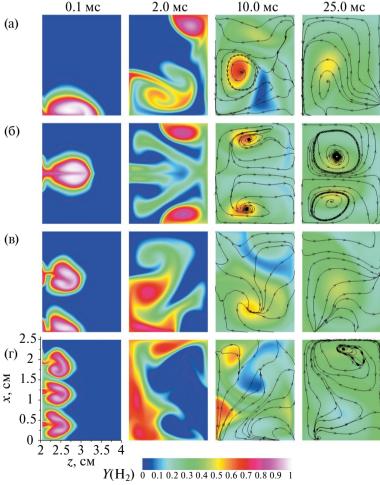
Впрыск и перемешивание водорода. Впрыск водорода осуществляется через систему клапанов из КВД непосредственно в камеру сгорания (рис. 1). При этом определяется доля водорода во всей камере сгорания, изначально заполненной воздухом при давлении 1 атм. Доля водорода рассчитывается как отношение суммарной концентрации водорода в камере сгорания к концентрации водорода и воздуха. На рис. 2 представлена эволюция доли водорода  $Y(H_2)$  в камере сгорания для разных конфигураций клапанов. Предполагается, что впуск происходит до тех пор, пока мольная доля водорода в камере сгорания не составит величину 0.3, т.е. количество, необходимое для образования стехиометрической смеси с воздухом. Видно, что наиболее долгим оказы-



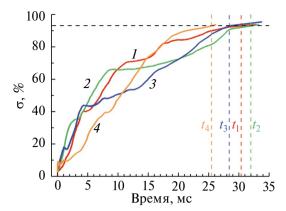
**Рис. 2.** Изменение во времени мольной доли водорода в КС для вариантов с истечением через одну (*I*), две (*2*), три (*3*), шесть (*4*) щелей;  $\tau$  — время впуска водорода в КС до достижения в КС  $Y(H_2) = 0.3$ .

вается впуск водорода через одну щель шириной 1.0 мм, тогда как время впуска водорода через две, три или шесть щелей суммарной шириной около 2.0 мм является примерно одинаковым и находится в диапазоне 0.7—0.75 мкс. Время истечения через одну щель составило 1.23 мкс.

На рис. 3 показано, как для разных конфигураций щелей впуска осуществляется перемешивание



**Рис. 3.** Поля мольной доли водорода в КС в четыре момента времени для вариантов с истечением через одну (а), две (б), три (в), шесть (г) щелей; для моментов времени 10.0 и 25.0 мс даны также линии тока.



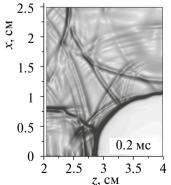
**Рис. 4.** Эволюция во времени доли площади расчетной области, относящейся к КС, занятой смесью водород—воздух с  $Y(H_2) = 0.2-0.4$  для вариантов с истечением через одну (1), две (2), три (3), шесть (4) щелей; t — время окончания перемешивания, соответствующее достижению степени однородности 93%.

водорода. На момент времени 0.1 мс среда внутри КС еще не перемещана. Весь водород сосредоточен в областях струйного течения, и перемешивание с воздухом происходит лишь на границах струй. На момент времени 2.0 мс наблюдается все еще низкая степень однородности смеси. Струйное течение формирует в объеме КС крупные вихревые структуры, в которых и происходит перемешивание водорода с воздухом. При этом все четыре рассматриваемые конфигурации характеризуются различными структурами течения, определяемыми в первую очередь количеством струй и их взаимодействием. Интересно отметить, что на данный отдельно взятый момент времени количественная оценка степени однородности в случае впрыска водорода двумя струями оказывается больше, чем в случае большего количества струй (рис. 4).

К моменту времени 10 мс достигается стадия, характеризуемая уже достаточно высокой степенью однородности. Линии тока на рис. 3 показывают, что в случае одной щели имеет место один интенсивный вихрь в объеме КС, в случае двух щелей — два вихря, симметрично расположенных

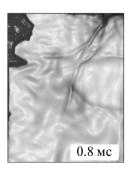
относительно плоскости, проходящей через середину КС параллельно плоскости симметрии. Для вариантов с тремя и шестью щелями имеет место более сложная картина течения, крупные вихри видны менее отчетливо. Это говорит о том, что энергия в этих двух случаях распределена изначально в более мелкомасштабных структурах. Это обусловлено структурой потока на начальной стадии подачи водорода в КС. Наличие более мелкомасштабных вихревых течений приводит к более интенсивному перемешиванию на рассматриваемый момент времени, и перемешивание в случае большого числа струй развивается быстрее (рис. 4), чем в случае одной или двух струй. На рис. 4 показана эволюция во времени доли площади σ (далее степень однородности смеси) расчетной области, занимаемой КС, где содержание водорода составляет 0.2-0.4 мол. доли, т.е. состав водородно-воздушной смеси близок к стехиометрическому. Представленные на рис. 3 поля течений на момент времени 25 мс соответствуют стадии достаточно полного перемешивания (рис. 4).

Принимая условно достижение максимальной степени однородности как заполнение 93% от всей площади расчетной области, занимаемой КС, смесью водорода с воздухом околостехиометрического состава (0.2–0.4 мол. доли водорода), можно определить по рис. 4, что наиболее быстро максимальное перемешивание достигается для варианта впрыска водорода через шесть щелей (25.49 мс). Далее в порядке увеличения времени перемешивания: для трех щелей – 28.44, одной щели - 30.28, двух щелей - 32.04 мс. Отметим, что, согласно рис. 4, перемешивание в случаях различных конфигураций щелей развивается по-разному. Так, в случае впрыска водорода через шесть щелей степень однородности вначале (примерно до 10 мс) растет медленнее остальных, однако далее процесс ускоряется и максимальная степень однородности в этом случае достигается раньше всех. Вариант с двумя щелями, напротив, примерно до 10 мс демонстрирует наиболее высокую скорость роста степени однородности.

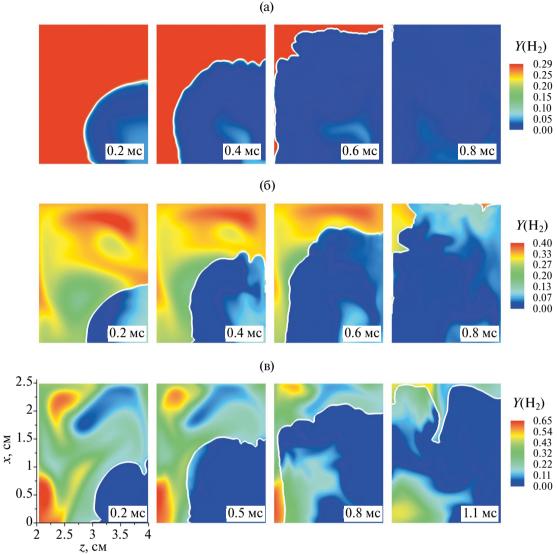








**Рис. 5.** Теневые картины при развитии горения в смеси со степенью однородности 93.3%; 0 мс соответствует искровому поджигу.



**Рис. 6.** Поля мольной доли водорода при развитии горения в смеси с воздухом со степенью однородности 100% (а), 93.3% (б), 38.6% (в); 0 мс соответствует искровому поджигу; белые кривые — изолинии температуры 1000 К.

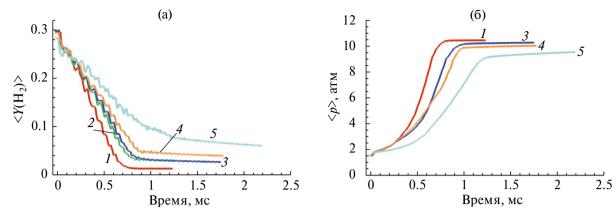
Тем не менее этот вариант приводит к наиболее медленному достижению степени однородности в 93%.

Горение водорода. Рассмотрим задачу об инициировании и развитии горения в объеме КС на примере конфигурации с шестью щелями. Для анализа влияния степени однородности смеси на процесс горения варьируется момент срабатывания искры зажигания. Поджиг осуществляется в моменты времени 25.9, 21.0, 14.1, 7.6 мс, соответствующие степеням однородности 93.3, 89.7, 69.1, 38.6%. На рис. 5—7 начала отсчета времени сдвинуты: нулевой момент времени соответствует моменту времени срабатывания искры зажигания.

Из представленных на рис. 5 теневых картин, полученных в последовательные моменты времени после инициирования горения в 25.9 мс, видно, что процесс распространения пламени и расширения продуктов горения сопровождает-

ся генерацией сильных волн сжатия, которые отражаются от стенок КС и воздействуют на фронт пламени, приводя к дополнительному искривлению фронта пламени. Очевидно, что неровности фронта пламени возникают также ввиду неоднородности распределения горючего и окислителя (степень однородности составляет 93.3%).

На рис. 6 представлены поля мольной доли водорода в различные последовательные моменты времени после инициирования поджига. Наиболее быстро горение происходит в полностью однородной смеси. В случаях плохо перемешанной смеси наблюдается неоднородность распределения водорода как в области несгоревшей смеси, так и в продуктах горения. Последнее указывает на неполноту сгорания водорода в процессе горения. В случае, когда степень однородности составляет 38.6%, это приводит к большому уровню недогорания водорода.

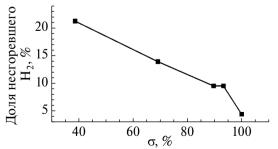


**Рис. 7.** Эволюция средней по площади расчетной области, занимаемой КС, мольной доли водорода (а) и среднего давления (б) при поджиге на разных стадиях перемешивания; 1-100% однородности, 2-93.3%, 3-89.7%, 4-69.1%, 5-38.6%.

Оценим степень неполноты сгорания водорода. На рис. 7а приведены хронограммы средней по площади расчетной области, занимаемой КС, мольной доли водорода в случаях поджига на разных стадиях перемешивания. Степень неполноты сгорания оценивалась на момент времени, когда пламя достигало стенок камеры сгорания (а временные зависимости на рис. 7а меняли тренд на более пологий). Наиболее низкое значение неполноты сгорания водорода имеет место для идеального случая — предварительно полностью перемешанной смеси. Уже для степеней однородности 93.3 и 89.7% уровень неполноты сгорания водорода заметно отличается от идеального случая: 0.028 (9.5%) несгоревшего водорода против 0.013 (4.4%). Для степени однородности 69.1% средняя мольная доля несгоревшего водорода составляет 0.041, а для 38.6% - 0.060, что соответствует степени недогорания 13.9 и 21.2%.

Приведем, до каких значений происходит рост давления при сгорании смесей разной степени однородности. На рис. 76 показаны изменения среднего в КС давления. Неполнота сгорания отражается на графиках в соответствующем падении достигаемого в процессе горения давления.

Наконец, степени недогорания водорода в зависимости от разных степеней однородности смеси, по достижении которых организуется ис-



**Рис. 8.** Зависимость доли несгоревшего водорода от степени однородности смеси водорода с воздухом на момент поджига.

кровой поджиг, представлены на рис. 8. Наименьшее значение доли несгоревшего водорода достигается лишь при полностью однородной смеси водорода с воздухом. Однако и в этом случае оно составляет 4.4%, т.е. даже в идеальном случае полного сгорания не происходит.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что принципиально возможно осуществить прямую подачу водорода в камеру сгорания двигателя под давлением 700 атм при отсутствии самовоспламенения водорода. Ввиду того, что на сегодняшний день давление в 700 атм является характерным для систем хранения водорода, можно заключить, что, по крайней мере, в лабораторных условиях возможно организовать процесс непосредственного впрыска водорода в камеру сгорания из баллона, в котором водород хранится, для оптимизации организации работы двигателя. В работе предложены конкретные времена подачи водорода и размеры клапанов впуска.

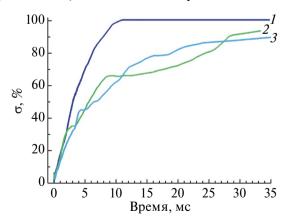
Показано, что для осуществления важной для перехода на водородное топливо цели - отсутствия недогорания водорода – необходимо, чтобы в камере сгорания образовалась смесь водорода с воздухом, наиболее приближенная, во-первых, к стехиометрической и, во-вторых, к однородной. Первое осуществляется в результате задания определенного момента времени закрытия клапанов впуска водорода. Второе - за счет выдержки времени перемешивания. В работе проведена оценка времени перемешивания и времени сгорания, которые можно использовать при постановке натурных экспериментов и в дальнейших работах, направленных на разработку новых систем подачи топлива в водородные двигатели. Так, получено, что характерное время перемешивания для разных конфигураций клапанов лежит в диапазоне 25-30 мс, и наиболее быстрое

перемешивание реализуется в системе с шестью клапанами. Расчет горения при искровом поджиге смесей разной степени однородности для данной конфигурации показал, что характерное время сгорания составляет около 1 мс. При этом доля несгоревшего водорода изменяется почти линейно от 4.4 до 21.2% при поджиге смесей со степенями однородности от 100 до 38.6%.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Ключевыми процессами, рассматриваемыми в настоящей работе, являются перемешивание водорода с воздухом при импульсном истечении водорода в камеру сгорания и горение водородно-воздушной смеси разной степени однородности. Приведем анализ выбора шага расчетной сетки, подходящего для моделирования обоих процессов.

Рассмотрим процесс истечения водорода в камеру сгорания через две щели по 1.0 мм шириной, расположенные симметрично относительно плоскости симметрии (см. рис. 1б). Проведем расчеты в данной постановке с использованием шагов расчетной сетки 200, 100, 50 мкм. В настоящей работе оценка степени однородности смеси водорода с воздухом проводится при отслеживании эволюции особой величины: доли площади камеры сгорания, куда истекает водород, в которой мольная доля водорода составляет 0.2-0.4 (см. рис. 4). Проведем сопоставление временных зависимостей описанной величины для расчетов в указанной выше постановке, выполненных на разных расчетных сетках. Результат представлен на рис. 9. Видно, что для крупной сетки (200 мкм) максимальная степень однородности (100%) достигается довольно быстро – примерно через 11 мс после начала впуска водорода. Однако результат, полученный с использованием настолько грубой сетки, количественно существенно отли-



**Рис. 9.** Эволюция во времени доли площади КС, занятой смесью водород—воздух с мольной долей водорода от 0.2 до 0.4, в расчетах с использованием шагов сетки 200 (I), 100 (2), 50 мкм (3).

чается от результатов на более мелких сетках. Для сеток 100 и 50 мкм видно близкое в количественном отношении значение указанной характерной величины для отдельных моментов времени, что можно трактовать как наличие сходимости решения. Таким образом, проведенный тест показывает уместность использования шага 100 мкм для расчетов перемешивания, поскольку вдвое меньший шаг приводит к близкому значению степени однородности на протяжении рассматриваемого промежутка времени, т.е. до достижения ~90% степени однородности.

Для подтверждения правомерности использования шага сетки 100 мкм и получения достоверных результатов расчета горения проведен одномерный расчет ламинарной скорости пламени. При использовании кинетического механизма [22] для стехиометрической смеси водород-воздух расчетное значение ламинарной скорости составило 2.5 м/с. Сравнение с данными [32, 33] показывает, что ошибка составляет 4-24%, поскольку разброс экспериментальных данных для ламинарной скорости пламени в стехиометрической смеси охватывает лиапазон 1.9-2.4 м/с. Ранее рассмотрение вопроса сходимости решения задачи о ламинарном распространении пламени проводилось в работе [34], где были сделаны схожие выводы о выборе параметров расчетной сетки при использовании численного метола [24] для решения задач горения водорода.

Таким образом, шаг 100 мкм является приемлемым для расчетов перемешивания и горения в двумерной постановке.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Liu X., Srna A., Yip H.L., Kook S., Chan Q.N., Hawkes E.R. Performance and Emissions of Hydrogen-diesel Dual Direct Injection (H2DDI) in a Single-cylinder Compression-ignition Engine // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 1. P. 1302.
- 2. Rorimpandey P., Yip H.L., Srna A., Zhai G., Wehrfritz A., Kook S., Hawkes E.R., Chan Q.N. Hydrogen-diesel Dual-fuel Direct-injection (H2DDI) Combustion Under Compression-ignition Engine Conditions // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 2. P. 766.
- 3. Zareei J., Ghadamkheir K., Farkhondeh S.A., Abed A.M., Opulencia M.J.C., Alvarez J.R.N. Numerical Investigation of Hydrogen Enriched Natural Gas Effects on Different Characteristics of a SI Engine with Modified Injection Mechanism from Port to Direct Injection // Energy. 2022. V. 255. 124445.
- 4. Wu B., Torelli R., Pei Y. Numerical Modeling of Hydrogen Mixing in a Direct-injection Engine Fueled with Gaseous Hydrogen // Fuel. 2023. V. 341. 127725.
- 5. *Qu W., Fang Y., Wang Z., Sun H., Feng L.* Optimization of Injection System for a Medium-speed Fourstroke Spark-ignition Marine Hydrogen Engine // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 44. P. 19289.

- Addepalli S.K., Pei Y., Zhang Y., Scarcelli R. Multi-dimensional Modeling of Mixture Preparation in a Direct Injection Engine Fueled with Gaseous Hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 67. P. 29085.
- 7. Yosri M., Palulli R., Talei M., Mortimer J., Poursadegh F., Yang Y., Brear M. Numerical Investigation of a Large Bore, Direct Injection, Spark Ignition, Hydrogen-fuelled Engine // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 46. P. 17689.
- 8. Maio G., Boberic A., Giarracca L., Aubagnac-Karkar D., Colin O., Duffour F., Deppenkemper K., Virnich L., Pischinger S. Experimental and Numerical Investigation of a Direct Injection Spark Ignition Hydrogen Engine for Heavy-duty Applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 67. P. 29069.
- 9. Park C., Kim Y., Oh S., Oh J., Choi Y., Baek H., Lee S.W., Lee K. Effect of Fuel Injection Timing and Injection Pressure on Performance in a Hydrogen Direct Injection Engine // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 50. P. 21552.
- Li X., Sun B., Zhang D., Wang X., Bao L., Luo Q. Experimental Study on the Cycle Variation Characteristics of Direct Injection Hydrogen Engine // Energy Convers. Manag. X. 2022. V. 15. P. 100260.
- 11. Wei H., Hu Z., Ma J., Ma W., Yuan S., Hu Y., Hu K., Zhou L., Wei H. Experimental Study of Thermal Efficiency and NO<sub>x</sub> Emission of Turbocharged Direct Injection Hydrogen Engine Based on a High Injection Pressure // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 34. P. 12905.
- 12. Fu Z., Gao W., Li Y., Hua X., Zou J., Li Y. Numerical Simulation of the Mixture Distribution and Its Influence on the Performance of a Hydrogen Direct Injection Engine under an Ultra-lean Mixture Condition // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 51. P. 19700.
- 13. Счастливцев А.И., Дуников Д.О., Борзенко В.И., Шматов Д.П. Водородно-кислородные установки для энергетики // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 809.
- 14. *Арефьев К.Ю., Абрамов М.А., Воронецкий А.В., Сон Э.Е.* Оптимизация инжекции двухфазных продуктов газификации энергетических конденсированных составов в модельную камеру сгорания малого удлинения // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 94.
- 15. *Володин В.В., Голуб В.В., Ельянов А.Е.* Горение водородно-воздушных смесей в канале при кольцевом воспламенении // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 957.
- 16. *Киверин А.Д., Яковенко И.С.* Высокоскоростные режимы распространения пламени в канале и переход к детонации // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 707.
- Coogan S., Brun K., Teraji D. Micromix Combustor for High Temperature Hybrid Gas Turbine Concentrated Solar Power Systems // Energy Procedia. 2014. V. 49. P. 1298.
- 18. Funke H.H.-W., Dickhoff J., Keinz J., Haj Ayed A., Parente A., Hendrick P. Experimental and Numerical Study of the Micromix Combustion Principle Applied for Hydrogen and Hydrogen-rich Syngas as Fuel with Increased Energy Density for Industrial Gas Turbine Applications // Energy Procedia. 2014. V. 61. P. 1736.

- Ghali P.F., Khandelwal B. Design and Simulation of a Hydrogen Micromix Combustor // AIAA Scitech Forum. 2021. P. 1984.
- 20. Sanli A., Yılmaz I.T., Gümüş M. Assessment of Combustion and Exhaust Emissions in a Common-rail Diesel Engine Fueled with Methane and Hydrogen/Methane Mixtures under Different Compression Ratio // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 4. P. 3263.
- 21. Shentsov V., Cirrone D., Makarov D. Effect of TPRD Diameter and Direction of Release on Hydrogen Dispersion and Jet Fires in Underground Parking // J. Energy Storage. 2023. V. 68. 107771.
- 22. O'Conaire M., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation // Int. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. № 11. P. 603.
- 23. Смыеалина А.Е., Киверин А.Д. О критериях самовоспламенения водорода при его истечении из баллона под высоким давлением // Горение и взрыв. 2023. Т. 16. № 3. С. 3.
- 24. *Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М.* Метод крупных частиц в газовой динамике. М.: Наука, 1982. 392 с.
- 25. Зайченко В.М., Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Цыплаков А.И. Горение обедненных смесей на основе водорода в двигателе с искровым зажиганием // Изв. РАН. Энергетика. 2018. № 4. С. 87.
- 26. *Киверин А.Д., Смыгалина А.Е.* Механизмы развития интенсивных динамических процессов при сжигании водорода в камерах сгорания ДВС // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 103.
- 27. *Ivanov M.F., Kiverin A.D., Yakovenko I.S., Liberman M.A.* Hydrogen—Oxygen Flame Acceleration and Deflagration-to-detonation Transition in Three-dimensional Rectangular Channels with No-slip Walls // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 36. P. 16427.
- 28. *Smygalina A.E., Kiverin A.D.* Self-ignition of Hydrogen Released under High Pressure Through Two Slits // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 4. P. 907.
- 29. *Smygalina A.E., Kiverin A.D.* Limits of Self-ignition in the Process of Hydrogen—Methane Mixtures Release under High Pressure into Unconfined Space // J. Energy Storage. 2023. V. 73. 108911.
- 30. *Иванов Е.Н., Иванов М.Ф.* Определение статистических характеристик течений газа в камере под движущимся поршнем методом численного моделирования // Матем. моделирование. 2010. Т. 22. № 12. С. 33.
- 31. *Breuer S., Oberlack M., Peters N.* Non-isotropic Length Scales During the Compression Stroke of a Motored Piston Engine // Flow, Turbul. Combust. 2005. V. 74. № 2. P. 145.
- 32. *Tse S.D., Zhu D.L., Law C.K.* Morphology and Burning Rates of Expanding Spherical Flames in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Inert Mixtures up to 60 Atmospheres // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. P. 1793.
- 33. *Iijima T., Takeno T.* Effects of Temperature and Pressure on Burning Velocity // Combust. Flame. 1986. V. 65. P. 35.
- Bykov V., Kiverin A., Koksharov A., Yakovenko I. Analysis of Transient Combustion with the Use of Contemporary CFD Techniques // Comput. Fluids. 2019. V. 194. 104310.

## — НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ —

УЛК 621.352:621.438

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ГИБРИДНОЙ СХЕМЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ С ТВЕРДООКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ С ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА И С ГАЗОВОЙ ТУРБИНОЙ

© 2024 г. А. З. Жук, П. П. Иванов\*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия \*E-mail: peterivanov1248@gmail.com
Поступила в редакцию 26.12.2023 г.
После доработки 16.02.2024 г.
Принята к публикации 14.02.2024 г.

С помощью термодинамического моделирования проведена оптимизация гибридной схемы энергетической установки с твердооксидным топливным элементом с внутренней конверсией метана и с газовой турбиной. В предположении полного преобразования для однонаправленных реакций показана возможность работы топливного элемента без генерирования тепла для утилизации. В результате оптимизации гибридной энергетической установки получена оригинальная схема с топливным элементом с внутренними процессами регенерации тепла и конверсии метана, без газовой турбины, с КПД выше 90%.

## **DOI:** 10.31857/S0040364424020196

## **ВВЕДЕНИЕ**

Термодинамическим исследованиям гибридных схем энергетических установок с твердооксидным топливным элементом и с газовой турбиной в литературе уделяется много внимания [1-3]. Наиболее перспективными считались и продолжают считаться гибридные схемы, где топливный элемент и газовая турбина работают последовательно в одном цикле [4, 5], т.е. топливный элемент заменяет камеру сгорания газотурбинного цикла. Это естественно, потому что газотурбинный цикл не самый удачный вариант для получения внешнего тепла для утилизации. Для этого есть другие циклы: паротурбинный, органический цикл Ренкина, цикл Калины и многие другие. Именно такая классическая гибридная схема сжигания метана в воздухе с последовательным включением топливного элемента и газовой турбины в один термодинамический цикл рассматривается в настоящей работе.

Использование метана в качестве топлива для высокотемпературного твердооксидного топливного элемента имеет два пути: предварительная внешняя конверсия [6] и внутренняя конверсия для преобразования метана в смесь  ${\rm CO,\,CO_2}$  и  ${\rm H_2}$  [7]. И в том, и в другом случае приходится иметь дело с теплом, генерируемым топливным элементом, и с теплом, необходимым для процесса конверсии. В настоящей работе рассматривается

вариант топливного элемента с внутренней конверсией и с внутренним охлаждением топливного элемента путем подачи воздуха и метана при меньшей, чем в зоне реакции, температуре. Это позволяет реализовать полную внутреннюю утилизацию тепла, генерируемого электрохимической реакцией.

# ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

С термодинамической точки зрения в высокотемпературном твердооксидном топливном элементе (SOFC) с внутренней конверсией метана происходят два основных процесса: паровая конверсия метана в пористом аноде по формуле

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$$
 (1)

и преобразование тепла в электричество в мембранно-электродном узле по формуле

$$CO_2 + 4H_2 + 2(O_2 + \varepsilon N_2) \rightarrow CO_2 + 2\varepsilon N_2 + 4H_2O.(2)$$

Здесь  $\varepsilon$  — мольная доля азота в воздухе ( $\varepsilon$  = 3.31). Обычно в литературе реакция (1) делится на две: собственно реакцию конверсии

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

и реакцию сдвига

$$CO + H2O \rightarrow CO2 + H2.$$
 (3)

Причем СО принимает участие в электрохимическом процессе. Представление реакций в виде (1) и (2) равносильно предположению о том, что ток, создаваемый окислением СО, пренебрежимо мал по сравнению с током от окисления водорода, и СО в конечном счете полностью преобразуется в  $CO_2$  в реакции сдвига (3).

Энтальпия и энергия Гиббса реакции (2) по данным индивидуальных веществ из базы ИВТАНТЕРМО при температуре T=1073 К равны  $\Delta H_2=-992.9$  и  $\Delta G_2=-786$  кДж в расчете на один моль метана. При этом в идеальном электрохимическом процессе вырабатывается электроэнергия

$$N_{\rm id} = -\Delta G_2 = 786 \ кДж$$

с идеальным термическим КПД

$$\eta_T = \frac{\Delta G_2}{\Delta H_2} = 0.7916.$$

Электродвижущая сила электрохимической реакции  $E_0$  определяется по формуле

$$E_0 = \frac{-\Delta G_2}{4 \, \text{F} M_{\text{O}_2}} = 1.0182 \, \text{B}.$$

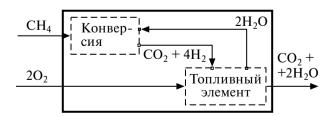
Здесь F =  $eN_{\rm A}$  = 96485 — число Фарадея (Кл/моль), где e — заряд электрона,  $N_{\rm A}$  — число Авогадро,  $M_{\rm O_2}$  — число молей кислорода в реакции ( $M_{\rm O_2}$  = 2).

В идеальном электрохимическом процессе генерируется тепло

$$Q_{\text{id}} = -\Delta H_2 + \Delta G_2 = \Delta G_2 (1 - \eta_T) / \eta_T =$$

$$= 206.9 \text{ KJK}.$$
(4)

Синергетическая связь между реакциями (1) и (2) состоит в том, что они обмениваются необходимыми друг другу реагентами (рис. 1) и теплом — тепло, поглощаемое в реакции конверсии (1)  $\Delta H_1 = 191.2$ , компенсируется теплом (4), выделяющимся в реакции (2). В неидеальном электрохимическом процессе тепла выделится больше, чем по формуле (4), но в любом случае



**Рис. 1.** Функциональная схема SOFC с внутренней конверсией метана.

есть режимы, в которых тепло сверх  $\Delta H_1$  идет на подогрев входных реагентов (метан и воздух) до рабочей температуры реакции.

Таким образом, SOFC с внутренней конверсией метана (внешний прямоугольник на рис. 1) может быть полезной абстракцией для термодинамического анализа энергетических установок. В этот объект входят топливо и окислитель (метан и воздух), из него выходят продукты окисления (углекислый газ и водяной пар в смеси с азотом). Этот объект генерирует только электричество. Нет требующих утилизации тепловых потерь.

На схеме энергетической установки (рис. 2) SOFC с внутренней конверсией обозначен как IR-SOFC (internal reforming SOFC) — такая аббревиатура используется в [2].

## РАСЧЕТНАЯ СХЕМА ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ С SOFC И ГАЗОВОЙ ТУРБИНОЙ

Гибридная схема показана на рис. 2. Основным генерирующим устройством является высокотемпературный твердооксидный топливный элемент IR-SOFC. Газовая турбина на выхлопных газах топливного элемента представляется вспомогательным генерирующим устройством для повышения эффективности преобразования энергии. Топливо — метан, окислитель — воздух. Компрессоры предусмотрены на линии подачи метана и воздуха, после турбины может понадобиться также субатмосферный компрессор.

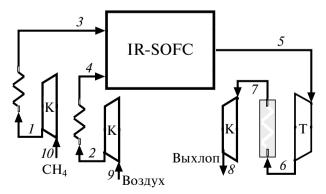
Для моделирования процессов в устройстве IR-SOFC запишем уравнения реакций, на которых основана работа топливного элемента с внутренней конверсией метана, с использованием обозначений рабочих тел на схеме

$$F+V\to M_1,$$
 (5)

$$M_1 + A \to M_2, \tag{6}$$

$$M_2 - V \to M_3, \tag{7}$$

$$F + A \rightarrow M_3.$$
 (8)



**Рис. 2.** Схема гибридной энергетической установки (К – компрессор, Т – турбина).

Здесь F — метан в позиции 3; A — воздух в позиции 4; V — поток рециркуляции пара от реакции (6) к реакции (5);  $M_1$  — результат полной конверсии метана — смесь  $CO_2$  и  $H_2$ ;  $M_2$  — выхлоп собственно топливного элемента, смесь  $CO_2$ ,  $N_2$  и  $H_2O$ . Чтобы учесть внутреннюю рециркуляцию пара, необходимо добавить к основным реакциям уравнение (7), чтобы отделить поток пара от смеси  $M_2$  и получить окончательный выхлоп  $M_3$  — рабочее тело в позиции 5. Суммарной реакцией по отношению к системе (5)—(7) является уравнение (8).

Для каждой реакции (соответственно, для каждого процесса) единообразно вычисляются энтальпийный эффект  $dh_i$  и эффект по энергии Гиббса  $dg_i$ . В качестве примера приведем формулы для уравнения (5):

$$dh_1 = m_{M_1} h_{M_1} - m_F h_F - m_V h_V,$$
  
 $dg_1 = dh_1 - T (m_{M_1} s_{M_1} - m_F s_F - m_V s_V).$ 

Здесь индексы  $M_1$ , F, V обозначают рабочие тела, участвующие в реакции (5), m — расход в кг/с, h — энтальпия в кДж/кг, s — энтропия в кДж/(кг град), T — температура. Следовательно, размерность  $dh_1$  и  $dg_1$  в кВт. В учебниках эффекты реакции даются в Дж/моль, но, чтобы получить привычные цифры, достаточно взять расход метана 1 моль/с, т.е. 0.016 кг/с.

Рассматривая топливный элемент с конверсией при рабочих значениях температуры и давления 1073 К и 1 атм с расходом метана 1 моль/с и со стехиометрическим расходом воздуха, предполагая стехиометрический расход циркулирующего пара для полной конверсии метана, получаем значения  $dh_i$  и  $dg_i$  для четырех процессов (5)—(8), расположенные в первой паре колонок табл. 1. Заметим, что в четвертой строке находятся характеристики суммарной реакции (8) и их значения равны сумме первых трех строк в соответствующих колонках. Значение  $dh_4$  чуть больше тепла от сгорания метана из-за регенерации тепла в схеме на рис. 2. Для простоты (не от-

влекаясь на тонкости регенерации тепла вне топливного элемента) будем определять КПД преобразования энергии в энергетической установке отношением к  $dh_4$  полезной мощности, которая складывается из мощности электрохимической реакции  $N_{FC}$  (процесс (6)) и мощностей турбины и компрессоров:

$$\eta = \left(N_{FC} + N_{\text{TURB}} - \sum N_{\text{COMP}}\right) / \left(-dh_4\right). \tag{9}$$

КПД собственно топливного элемента или КПД электрохимической реакции определяется как

$$\eta_{FC} = N_{FC} / (-dh_2). \tag{10}$$

Он меньше термодинамического КПД электрохимической реакции

$$\eta_T = dg_2/dh_2 \,, \tag{11}$$

вследствие поляризационных эффектов, учитываемых коэффициентом нагрузки

$$k = N_{FC}/(-dg_2). \tag{12}$$

Тепловая мощность, генерируемая электрохимической реакцией, равна

$$Q_{FC} = dh_2 - N_{FC}.$$

Напомним, что здесь рассматривается класс режимов, когда вся эта мощность расходуется на поддержание реакции конверсии и на подогрев входных реагентов до рабочей температуры реакции. Этот класс режимов сужается еще больше условием постоянной величины коэффициента нагрузки k (отношение электрической мощности к возможной по термодинамике с учетом поляризационных эффектов), принятого здесь равным 0.85. Это довольно большое значение представляется вполне достижимым в результате детального моделирования процесса в топливном элементе с конверсией в работе [8].

Параметры рабочих тел в отмеченных точках на схеме рис. 2 приведены в табл. 2 для режима, оговоренного выше и отраженного в табл. 1 как вариант 1. Здесь  $\pi$  — степени сжатия входных компрессоров,  $\alpha$  — коэффициент избытка окислителя.

**Таблица 1.** Значения  $dh_i$  и  $dg_i$  для процессов (5)—(8) для четырех рассмотренных вариантов

№ процесса	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4	
	$\pi = 1, \alpha = 1$		$\pi = 4, \alpha = 1$		$\pi = 1$ , $\alpha = 3.5$		$\pi = 1, \alpha = 5.09$	
	dg	dh	dg	dh	dg	dh	dg	dh
(5)	-68	191	-44	191	-68	191	-68	191
(6)	-786	-993	-811	-993	-1119	-1216	-1172	-1247
(7)	24	0	24	0	41	0	47	0
(8)	-830	-802	-830	-802	-1146	-1024	-1194	-1056

**Таблица 2.** Параметры рабочих тел в отмеченных точках на схеме рис. 2 для варианта 1

Точки на рис. 2	<i>p</i> , МПа	T, K	<i>h</i> , кДж/кг	<i>m</i> , кг/с
1	0.1013	298.0	-3529	0.01604
2	0.1013	298.0	300.6	0.2759
3	0.1013	721.1	-2281	0.01604
4	0.1013	721.1	741.5	0.2759
5	0.1013	1073	-1713	0.2919
6	0.01853	757.0	-2121	0.2919
7	0.01853	333.0	-2620	0.2919
8	0.1013	564.8	-2354	0.2919

Позиции 9 и 10 опущены, так как параметры в них совпадают с параметрами в позициях 2 и 1 соответственно, так как рабочее давление атмосферное.

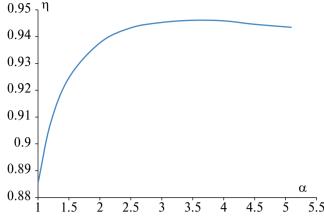
Характеристики энергетической установки в режиме рассмотренного варианта 1 представлены в табл. 3 в первой строке.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ С SOFC И ГАЗОВОЙ ТУРБИНОЙ ПО КПД

В качестве параметров оптимизации здесь рассмотрены давление и коэффициент избытка окислителя.

Зависимость основных характеристик энергетической установки от давления представлена в табл. 3 для четырех значений степени сжатия входных компрессоров  $\pi$ . Давления меньше атмосферного не рассматриваются, что вполне естественно, когда окислителем является атмосферный воздух. Кроме определенных в предыдущем разделе характеристик, здесь приведены степень расширения в турбине  $p_5/p_6$  и температура подогрева топлива и окислителя (позиции 3 и 4 на рис. 2).

С увеличением степени сжатия растут КПД и мощность электрохимической реакции ( $\eta_{FC}$  и  $N_{FC}$ ). Причина этого становится понятна, если



**Рис. 3.** Зависимость КПД установки  $\eta$  от коэффициента избытка окислителя.

в табл. 1 в качестве варианта 2 привести значения  $dh_i$  и  $dg_2$  для  $\pi=4$  из табл. 3. Действительно, модуль  $dg_2$  значительно больше по сравнению с первым вариантом, а формулы (10) и (12) объясняют рост  $\eta_{FC}$  и  $N_{FC}$  в четвертой строчке табл. 3 по сравнению с первой ее строчкой. Однако этого недостаточно для роста суммарной эффективности установки с ростом давления. КПД  $\eta$  падает из-за уменьшения мощности турбины за вычетом мощности компрессоров. С ростом давления увеличивается температура подогрева ( $T_3$  и  $T_4$ ), при этом сильно сужается рабочий диапазон турбины по давлению  $p_5/p_6$  и по температуре, ведь температура на выходе из турбины  $T_6$  должна быть на  $35^{\circ}$ С выше температуры подогрева.

Получается, что атмосферное давление является оптимальным для топливного элемента в рассматриваемой энергетической установке.

При сравнении вариантов 1 и 2 (табл. 1) обращает на себя внимание тот факт, что соотношение  $dg_2/dh_4 > 1$  в варианте 2, и так как  $dg_2$  по определению термодинамического КПД (11) и коэффициента нагрузки (12) является максимально возможной мощностью электрохимического процесса  $N_{FC}$ , то, согласно формуле (9), при  $k \to 1$  вполне можно получить КПД установки больше единицы. Однако данные табл. 1—3 посчитаны для k = 0.85, и величина

**Таблица 3.** Характеристики энергетической установки на рис. 2 при четырех значениях степени сжатия входных компрессоров  $\pi$ 

π	$p_5/p_6$	$T_3 = T_4$	$\eta_{FC}$	$N_{FC}$	$N_{ m TURB} - \Sigma N_{ m COMP}$	η
1	5.467	721.1	0.6729	668.1	41.62	0.8853
2	4.552	750.2	0.6835	678.6	17.44	0.8683
3	4.104	767.1	0.6897	684.7	0	0.8542
4	3.814	779	0.6941	689.1	-13.97	0.8422

	1	1	T .	1	T	
α	$p_5/p_6$	$T_3 = T_4$	$\eta_{FC}$	$N_{FC}$	$N_{\text{TURB}} - \Sigma N_{\text{COMP}}$	η
1	5.467	721.1	0.6729	668.1	41.62	0.8853
3.5	1.119	1011	0.7822	950.9	18.35	0.9461
5.09	1	1038	0.7989	996.4	0	0.9435

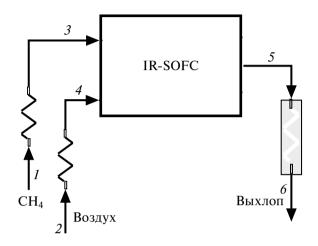
**Таблица 4.** Характеристики энергетической установки на рис. 2 при трех значениях коэффициента избытка окислителя  $\alpha$ 

 $kdg_2/dh_4$  при k > 0.85 не имеет физического смысла.

Похоже, что для топливного элемента с конверсией отношение  $dg_4/dh_4$  для суммарной реакции всегда больше единицы и не соответствует пониманию термина "идеальный термический". А вот если разложить суммарную реакцию (8) на отдельные реакции (5)—(7), формула (11) действительно дает правильное значение термодинамического КПД.

Следующим по логике шагом является попытка найти оптимум при увеличении коэффициента избытка окислителя (уменьшать нельзя, в данном случае это равносильно выбросу несгоревшего газа). На рис. 3 показана кривая зависимости КПД установки п от коэффициента избытка окислителя при атмосферном давлении. На этой кривой достойны внимания три точки: 1) начальная, с коэффициентом избытка  $\alpha = 1$ ; 2) экстремальная, при  $\alpha = 3.5$ ; 3) крайняя правая, при  $\alpha = 5.09$ . Характеристики энергетической установки, соответствующие этим трем точкам, приведены в табл. 4. Значения энтальпийного эффекта  $dh_i$  и энергии Гиббса  $dg_i$  для процессов (5)—(8), соответствующих второй и третьей строке табл. 4, добавлены в табл. 1 как варианты 3 и 4. Сравнение вариантов 1, 3 и 4 показывает последовательное увеличение модулей  $dg_2$ ,  $dh_2$  и  $dh_4$ , соответствующее росту  $\alpha$  и  $N_{FC}$ .

Видно, что с увеличением α в табл. 4 растет температура подогрева топлива и окислителя  $(T_3, T_4)$ . Согласно рис. 2, этот регенеративный подогрев на участках 1-3 и 2-4 обеспечивается охлаждением выхлопа турбины на участке 6-7. Тепловой расчет схемы здесь производится с соблюдением минимального температурного напора между источником тепла  $T_6$  и стоком тепла  $T_3$ ,  $T_4$ , равного 35 К. Когда значения  $T_3$ и  $T_4$  достигают величины 1038 K, минимальный температурный напор обеспечивается только в ситуации, когда турбины нет, а температура  $T_6$ равна рабочей температуре топливного элемента 1073 К. Таким образом, условия регенерации тепла накладывают ограничение на дальнейшее (после 5.09) увеличение коэффициента избытка окислителя.



**Рис. 4.** Расчетная схема оптимальной "гибридной" энергетической установки без газовой турбины.

По величине КПД вариант 4 (табл. 4,  $\alpha$  = 5.09) уступает совсем немного варианту 3 ( $\alpha$  = 3.5), так же как и с максимальным значением КПД, но превосходит его по простоте схемы: в нем отсутствуют не только компрессоры на входе из-за атмосферного давления в топливном элементе, но и газовая турбина с компрессором. Упрощенная схема показана на рис. 4, а параметры рабочих тел в отмеченных точках привелены в табл. 5.

**Таблица 5.** Параметры рабочих тел в точках на схеме рис. 4 (вариант 4 с  $\alpha$  = 5.09 в табл. 4)

Точки на рис. 4	<i>p</i> , МПа	<i>T</i> , K	<i>h</i> , кДж/кг	<i>m</i> , кг/с
1	0.1013	298.0	-3529	0.016
2	0.1013	298.0	300.6	1.404
3	0.1013	1038	-938.9	0.016
4	0.1013	1038	1097	1.404
5	0.1013	1073	372.8	1.42
6	0.1013	356.9	-444.3	1.42

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена гибридная схема энергетической установки, являющаяся аналогом газотурбинной установки с заменой камеры сгорания топливным элементом и газовой турбиной. Топливом и окислителем являются метан и воздух.

Предполагается, что паровая конверсия метана происходит полностью и в электрохимическом процессе участвует только водород. Обоснование этого предположения требует серьезного и глубокого анализа, который авторский коллектив собирается предпринять в ближайшем будущем, потому что процесс конверсии, описанный здесь уравнением (1), в кинетике рассматривается в две ступени с промежуточным продуктом реакции в виле СО.

Предполагается также внутреннее охлаждение топливного элемента путем подачи воздуха и метана при меньшей, чем в зоне реакции, температуре. Механизм внутреннего охлаждения является дополнительным инструментом, позволяющим совместно с поглощением тепла на конверсию реализовать полную внутреннюю утилизацию тепла, генерируемого электрохимической реакцией.

При перечисленных предположениях возникает оригинальный режим работы топливного элемента без генерирования тепла для утилизании.

Проведена оптимизация режима гибридной схемы энергетической установки по критерию максимума КПД с давлением и коэффициентом избытка окислителя в качестве параметров оптимизации.

Все расчеты проведены в предположении, что коэффициент нагрузки k равен 0.85.

Показано, что повышение давления в цикле не дает выигрыша в КПД. В оптимальном по давлению варианте топливный элемент работает при атмосферном давлении, а турбина и компрессор — в субатмосферном диапазоне. Сочетание твердооксидного топливного элемента с субатмосферной газовой турбиной представляется весьма перспективным, так как работает в сторону сглаживания их различия по единичной мощности (статистически характерная мощность для данной технологической реализации энергетической установки). Известно в то же время, что электрохимические установки реализуются, как правило, в виде батарей, по причине малой еди-

ничной мощности. В субатмосферном диапазоне облегчается создание эффективных турбин малой мошности.

Большой эффект дает повышение коэффициента избытка окислителя. Максимальный КПД (94.6%) достигается при коэффициенте избытка окислителя 3.5 с участием турбины менее 2% в суммарной мощности. При увеличении избытка окислителя до 5.09 необходимость в турбине отпадает вовсе, а КПД при этом снижается всего лишь на 0.26%. Данный режим можно принять за практический оптимум, т.е. "оптимальный" режим гибридной установки SOFC/GT — это режим без турбины, не гибридная, а только SOFC-установка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Филимонова А.А., Чичиров А.А., Чичирова Н.Д., Печенкин А.В. Обзор проектных схем гибридных систем с твердооксидным топливным элементом и газовой турбиной для комбинированного производства тепла и электроэнергии // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2022. Т. 15. № 7. С. 812.
- Bao C., Wang Y., Feng D., Jiang Z., Zhang X. Macroscopic Modeling of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) and Model-based Control of SOFC and Gas Turbine Hybrid System // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 66. P. 83.
- 3. Buonomano A., Calise F., Dentice d'Accadia M., Palombo A., Vicidomini M. Hybrid Solid Oxide Fuel Cells—Gas Turbine Systems for Combined Heat and Power: A Review // Appl. Energy. 2015. V. 156. P. 32.
- 4. Wilson J.A., Wang Y., Carroll J., Raush J., Arkenberg G., Dogdibegovic E., Swartz S., Daggett D., Singhal S., Zhou X.D. Hybrid Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Model Development for Electric Aviation // Energies. 2022. V. 15. P. 2885.
- 5. Serbin S., Washchilenko N., Cherednichenko O., Burunsuz K., Dzida M., Chen D. Application Analysis of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell—Gas Turbine System for Marine Power Plants // Ships and Offshore Structures. 2022. V. 17. № 4. P. 866.
- Pianko-Oprych P., Palus M. Simulation of SOFCs Based Power Generation System Using Aspen // Polish J. Chem. Technol. 2017. V. 19. № 4. P. 8.
- 7. Yiyang W.U., Yixiang S.H.I., Ningsheng C.A.I., Meng N.I. Thermal Modeling and Management of Solid Oxide Fuel Cells Operating with Internally Reformed Methane // J. Thermal Sci. 2018. V. 27. № 3. P. 203.
- 8. Жук А.З., Иванов П.П. Характеристики твердооксидного топливного элемента для термодинамического моделирования энергетических установок // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 777.

## **— КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ —**

УЛК 536.2.022:536.2.023:669.721'891

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Mg<sub>2</sub>Ca В ИНТЕРВАЛЕ 300—1230 К

© 2024 г. А. Ш. Агажанов\*, Р. Н. Абдуллаев, Д. А. Самошкин, С. В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия \*E-mail: scousekz@gmail.com
Поступило в редакцию 13.10.2023 г.
После доработки 13.10.2023 г.
Принято к публикации 04.12.2023 г.

Впервые экспериментально исследованы теплопроводность  $\lambda$  и температуропроводность a интерметаллического соединения  $Mg_2$ Ca. Измерения  $\lambda$  и a проводились методом лазерной вспышки в интервале температуры 300-1230 K в твердом и жидком состояниях, включая область плавления интерметаллида при  $990\pm5$  K. Оцениваемые неопределенности полученных данных составили 3.7-5.6 и 2.6-5.6% для  $\lambda$  и a соответственно. Проведено сопоставление результатов для  $\lambda$  настоящей работы с данными для других магниевых сплавов.

## **DOI:** 10.31857/S0040364424020203

введение

В последние годы исследование сплавов на основе магния [1-4] вызывает растущий практический интерес с точки зрения анализа перспектив их промышленного применения, прежде всего в транспортной отрасли. Связано это в первую очередь с их сверхнизкой плотностью и привлекательными механическими свойствами. Олним из способов упрочнения магниевых сплавов без существенной потери пластичности является модификация путем добавления небольшого количества кальция [5], который также улучшает их коррозионную стойкость [6]. Так, в [7] показано, что увеличение содержания Са до 10 вес. % приводит к существенному росту показателя твердости сплава более чем в два раза по сравнению с чистым Мд. Причиной этого служит образование в объеме сплава зерен интерметаллического соединения Mg<sub>2</sub>Ca. Данный интерметаллид имеет структуру Лавеса типа С14 [8] и обладает уникальной для этого класса сплавов способностью обратимо абсорбировать и десорбировать большое количество водорода при температуре окружающей среды [9]. Фазы Лавеса, несмотря на их высокую твердость, образуют крайне хрупкие соединения [8], что так или иначе осложняет экспериментальное исследование их теплофизических свойств [10], в особенности коэффициентов переноса тепла. Проведенный обзор имеющейся в литературе информации показал, что отсутствуют какие-либо экспериментальные сведения по теплопроводности и температуропроводности сплава  $Mg_2$ Са. Надежные и систематизированные данные об этих свойствах могут в дальнейшем использоваться для прогнозирования поведения новых перспективных материалов на основе подобных интерметаллических соединений.

Целью настоящей работы являлось высокоточное измерение теплопроводности  $\lambda$  и температуропроводности a сплава  $Mg_2Ca$  в широком интервале температуры твердого и жидкого состояний.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Процедура по приготовлению интерметаллида Мg<sub>2</sub>Са осуществлялась в перчаточном боксе, заполненном инертным газом (99.999 об. % Ar). Исходные компоненты сплава – магний МГ95 (99.95 вес. % Мg) и дистиллированный кальций (99.75 вес. % Са) – взвешивались на электронных весах с точностью 2-3 мг. Фактическое солержание Са в сплаве составило  $33.34 \pm 0.02$  ат. %. Подготовленные навески металлов закладывались в молибденовую ампулу. Ампула герметизировалась посредством электродуговой сварки в атмосфере бокса, после чего помещалась в гамма-плотномер [10], где она прогревалась до 1200 К с последующей изотермической выдержкой в течение нескольких часов. Перед следующим нагревом ампула переворачивалась. Такая процедура повторялась несколько раз до полной гомогенизации Мд2Са. Гомогенность сплава и отсутствие в нем газовых включений контролировались сканированием образца узким пучком гамма-излучения на различных высотах. После исследования термических свойств на плотномере [10] ампула вскрывалась на воздухе и из бездефектной части сплава вырезался образец.

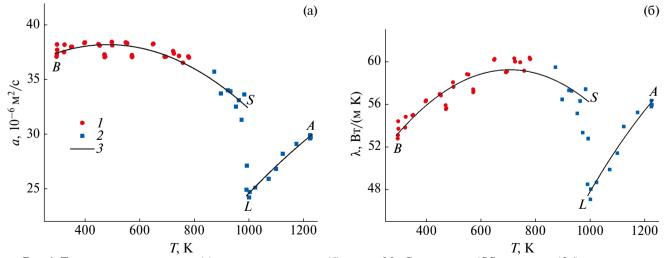
Измерение температуропроводности сплава выполнялось методом лазерной вспышки [11] на установке LFA-427 с учетом теплового расширения Мд<sub>2</sub>Са [10]. Образец имел форму цилиндра диаметром 12.6 мм и толщиной 2 мм с плоскопараллельными шлифованными торцами. Эксперименты проводились в атмосфере аргона (99.999 об. % Аг) в интервале температуры 300-780 К. Исследование данного образца при более высокой температуре не проводилось по причине охрупчивания Мд2Са (сплав легко рассыпается в руках) и высокого давления паров Мд. В процессе измерения образец устанавливался на игольчатые подставки керамического держателя. Между экспериментами контролировались масса и размеры образца сплава, по значениям которых подтверждалось отсутствие существенного загрязнения образца в ходе измерений. С использованием полученных данных по температуропроводности a, литературных значений удельной массовой теплоемкости  $c_p$  [12] и плотности  $\rho$  [10] рассчитывалась теплопроводность λ сплава по формуле  $\lambda = a \rho c_p$ . Для приготовления образцов в [10, 12] использовались магний и кальций той же чистоты, что и в настоящей работе.

Для высокотемпературных исследований интерметаллида в твердой и жидкой фазах применялась измерительная молибденовая ампула специальной конструкции [11], которая вместе с приготовленным на гамма-плотномере сплавом также герметизировалась в атмосфере аргона

внутри перчаточного бокса. Эксперименты со сплавом в герметичной ампуле выполнялись на установке LFA-427 в режиме охлаждения в интервале температуры 300-1230 К с подробным обходом области затвердевания интерметаллида вблизи температуры  $990 \pm 5$  К. Ампула с образцом перед началом каждого эксперимента выдерживалась при максимальной температуре эксперимента около 1 ч для окончательной гомогенизации расплава  $Mg_2Ca$ . Величины  $\lambda$  и a при заданной температуре определялись по разработанной в [11, 13] расчетной программе. Используемая методика определения коэффициентов переноса тепла заплавленных в ампулу образцов успешно апробирована на хорошо изученных жидких металлах, таких как Hg [13] и Na, K [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные в различных термических циклах результаты по температуропроводности и теплопроводности для цилиндрического образца Мд2Са в свободном состоянии ("свободный" образец) и образца Мg<sub>2</sub>Са в герметичной измерительной ампуле. Экспериментальные данные по a и  $\lambda$  твердого интерметаллида, полученные двумя разными способами, укладываются на единую температурную зависимость BS, на которой можно выделить локальный широкий максимум. Значения а и  $\lambda$ , измеренные при температуре ниже 850 К для образца в ампуле, имели крайне низкие значения (на рисунке не показаны), на порядок ниже, чем для "свободного" образца. Вероятнее всего, это обусловлено возникновением микротрещин в зондируемом слое (между дном тигля и крышкой) твердого образца или появлением полостей между сплавом и стенкой ампулы, которые могут появиться



**Рис. 1.** Температуропроводность (а) и теплопроводность (б) сплава  ${\rm Mg_2Ca}$  в твердом (*BS*) и жидком (*LA*) состояниях: 1- экспериментальные данные, полученные для "свободного" образца; 2- экспериментальные данные, полученные для образца в герметичной молибденовой ампуле; 3- аппроксимационные зависимости.

из-за достаточно большой разности коэффициентов расширения материала ампулы и исследуемого сплава при охлаждении по заданной температурной программе, в связи с чем эти данные были исключены из рассмотрения. При переходе в жидкое состояние происходит резкое уменьшение значений a и  $\lambda$  в виде скачков SL, величины которых составили примерно 25 и 16% соответственно. Выше температуры плавления, в жидкой фазе температурные кривые LA растут практически линейно.

Относительные стандартные неопределенности типа B для полученных данных по температуропроводности и теплопроводности интерметаллида (рис. 1) оцениваются в 1.2-2.7 и 1.7-2.7% соответственно.

Аппроксимацией результатов по *а* методом наименьших квадратов получены уравнения

$$a(T) = 33.02 + 2.131 \times 10^{-2} T -$$
  
- 2.205 × 10<sup>-5</sup>  $T^2$ , 300 ≤  $T$  ≤ 990 K; (1)

$$a(T) = -14.13 + 5.130 \times 10^{-2} T -$$
  
- 1.257 × 10<sup>-5</sup>  $T^2$ , 990 ≤  $T$  ≤ 1 230 K, (2)

где a измеряется в  $10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с, T – в K.

Аналогичная обработка данных по λ в тех же диапазонах температуры дала следующие уравнения:

$$\lambda(T) = 41.40 + 5.060 \times 10^{-2} T -$$

$$-3.589 \times 10^{-5} T^{2}, 300 \le T \le 990 \text{ K};$$
 (3)

$$\lambda(T) = -25.96 + 1.0373 \times 10^{-1} T -$$
 $-2.989 \times 10^{-5} T^2, 990 \le T \le 1230 \text{ K},$  (4)

где  $\lambda$  измеряется в Вт/(м K). Среднеквадратичное отклонение данных по a и  $\lambda$  от аппроксимирующих зависимостей (1)—(4) не превышает 1.8%. Относительная стандартная неопределенность типа A для рассчитанных по уравнениям (1), (3) значений a,  $\lambda$  для твердого состояния лежит в пределах 0.4—0.8%, для рассчитанных по уравнениям (2), (4) значений a,  $\lambda$  для жидкого состояния — в пределах 0.6—1.0%.

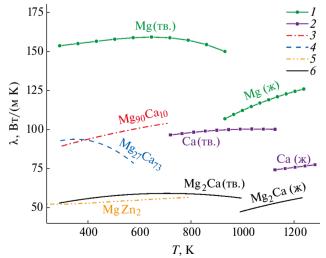
В таблице приведены рекомендуемые значения a и  $\lambda$ , полученные на основании уравнений (1)—(4), в диапазоне 300-1200 К вместе с оценкой их относительных расширенных неопределенностей  $\delta a$ ,  $\delta \lambda$  при коэффициенте охвата k=2 (уровень доверия 0.95).

На рис. 2 представлена теплопроводность магниевых сплавов и чистых Mg и Ca. Как видно из сопоставления, значения  $\lambda$  для  $Mg_2Ca$  располагаются значительно ниже данных как для чистых металлов [15, 16], так и для твердых сплавов  $Mg_{90}Ca_{10}$  и  $Mg_{27}Ca_{73}$  [17]. Причиной этого

Рекомендуемые данные по теплопроводности и температуропроводности сплава  $Mg_2Ca$ 

Фаза	<i>T</i> , K	$a, 10^{-6} \mathrm{m^2/c}$	λ, Βτ/(м K)	δ <i>a</i> , %	δλ, %
	300	37.4	53.3	2.6	3.7
	400	38.0	55.9	2.6	3.7
	500	38.2	57.7	2.8	3.9
Тромина	600	37.9	58.8	3.0	4.1
Твердая	700	37.1	59.2	3.2	4.3
	800	36.0	58.9	3.4	4.5
	900	34.3	57.9	4.5	4.5
	990	32.5	56.3	5.0	5.0
	990	24.3	47.4	5.1	5.1
Wyynysa	1000	24.6	47.9	5.0	5.0
Жидкая	1100	27.1	52.0	5.3	5.3
	1200	29.3	55.5	5.6	5.6

могут быть особенности электронной структуры для данного класса интерметаллидов [18]. Фазовая диаграмма системы Mg—Ca имеет довольно простой вид [19]: есть лишь одна конгруэнтно плавящаяся промежуточная фаза, а именно интерметаллическое соединение  $Mg_2Ca$ , и два сплава эвтектического состава  $Mg_{90}Ca_{10}$  и  $Mg_{27}Ca_{73}$  по обе стороны от  $Mg_2Ca$ . Таким образом, интерметаллид входит в состав обеих этих эвтектик и, вероятно, этим в большей степени объясняются низкие значения теплопроводности  $Mg_{90}Ca_{10}$  и  $Mg_{27}Ca_{73}$  по сравнению с чистым магнием, а не только наличием межфазной границы в сплавах [17]. Даже относительно небольшая добавка в 10 ат. % кальция к магнию существенно



**Рис. 2.** Теплопроводность Mg, Ca и магниевых сплавов: I - Mg [16]; 2 - Ca [15];  $3 - \text{Mg}_{90}\text{Ca}_{10}$  [17];  $4 - \text{Mg}_{27}\text{Ca}_{73}$  [17];  $5 - \text{Mg}_{27}$  [20];  $6 - \text{Mg}_{27}$ Ca, настоящая работа.

понижает общую теплопроводность при комнатной температуре — более чем в 1.5 раза.

Для сравнения на рис. 2 также представлены оценочные значения теплопроводности сплава  $MgZn_2$ , рассчитанные из первых принципов [20]. Интерметаллид  $MgZn_2$  является типичным представителем сплавов, относящихся к фазам Лавеса, и имеет схожую с  $Mg_2Ca$  кристаллическую структуру: гексагональный тип  $MgZn_2$  или C14. Видно, что данные по теплопроводности обоих твердых интерметаллидов имеют довольно близкие значения, максимальное отличие не превышает 8%, средняя величина  $\lambda \approx 55 \, \text{Bt/(M K)}$ .

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Анализ литературы показал, что к настоящему моменту приведенные экспериментальные данные по a и  $\lambda$  для  $Mg_2Ca$  в широком интервале температуры твердого и жидкого состояний носят уникальный характер. Результаты и выводы как настоящей работы, так и ранее проведенных исследований [10, 12, 15–17, 21], могут быть чрезвычайно полезны для разработки и оптимизации технологий производства новых материалов на основе магния и кальция, обладающих оптимальными для использования на практике параметрами, и для их успешного внедрения в разных областях промышленности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10025 (https://rscf.ru/project/20-79-10025/).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. New Features on Magnesium Alloys / Ed. Monteiro W.A. Rijeka: IntechOpen, 2012. 188 p.
- Ślęzak M. Investigation of Rheological Behaviour of Liquid and Semi-solid Magnesium Alloys of Mg–Zn– Al, Mg–Zn–RE Groups // High Temp. 2019. V. 57. № 6. P. 863.
- 3. *Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Додхоев Э.С., Ботуров К., Якубов У.Ш., Холмуродов Ф.* Температурная зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций сплавов системы Mg—La // ТВТ. 2023. Т. 61. № 1. С. 36.
- 4. *Prajapati A.K., Chaurasiya V., Yadawa P.K.* Теоретическое исследование теплофизических, механических и ультразвуковых свойств слоев NbN на подложках из MgO (001) при высоких температурах // ТВТ. 2023. Т. 61. № 6. С. 877.
- 5. Wang T., Wu R., Zhang M., Li L., Zhang J., Li J. Effects of Calcium on the Microstructures and Tensile Properties of Mg−5Li−3Al Alloys // Mater. Sci. Eng. 2011. V. 528. № 18. P. 5678.
- 6. Sakamoto M., Akiyama S., Ogi K. Suppression of Ignition and Burning of Molten Mg Alloys by Ca Bearing Stable Oxide Film // J. Mater. Sci. Lett. 1997. V. 16. № 12. P. 1048.

- Rad H.R.B., Idris M.H., Kadir M.R.A., Farahany S. Microstructure Analysis and Corrosion Behavior of Biodegradable Mg—Ca Implant Alloys // Mater. Des. 2012. V. 33. P. 88.
- 8. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов: Пер. с англ. Ч. 2. М.: Мир, 1977. 472 с.
- 9. *Terashita N., Akiba E.* Hydrogenation Properties of CaMg<sub>2</sub> Based Alloys // Mater. Trans. 2004. V. 45. № 8. P. 2594.
- 10. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Kozlovskii Y.M., Stankus S.V., Agazhanov A.Sh. Density and Thermal Expansion of Magnesium—Calcium Alloys in Solid and Liquid States // Int. J. Thermophys. 2023. V. 44. № 5. P. 74.
- 11. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Li–Pb Eutectic in the Temperature Range of 293– 1273 K // Fusion Eng. Des. 2020. V. 152. P. 111456.
- Абдуллаев Р.Н., Хайрулин А.Р., Агажанов А.Ш. Капорические свойства интерметаллического соединения Mg<sub>2</sub>Ca в твердом и жидком состояниях // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30. № 3. С. 587.
- 13. *Станкус С.В., Савченко И.В.* Измерение коэффициентов переноса тепла жидких металлов методом лазерной вспышки // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16. № 4. С. 625.
- 14. Agazhanov A., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal Conductivity of Lithium, Sodium and Potassium in the Liquid State // Phys. Chem. Liq. 2020. V. 58. № 6. P. 760.
- 15. Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Агажанов А.Ш., Хайрулин А.Р., Козловский Ю.М., Самошкин Д.А. Плотность, тепловое расширение, энтальпия, теплоемкость и теплопроводность кальция в интервале температур 720—1290 К // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 158.
- 16. Abdullaev R.N., Agazhanov A.S., Khairulin A.R., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermophysical Properties of Magnesium in Solid and Liquid States // J. Eng. Thermophys. 2022. V. 31. № 3. P. 384.
- 17. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Mg—Ca Eutectic Alloys in Solid State // J. Eng. Thermophys. 2023. V. 32. № 3. P. 462.
- 18. *Mao P.L.*, *Bo Y.*, *Zheng L.*, *Feng W.*, *Yang J.* Mechanical Properties and Electronic Structures of MgCu<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Ca and MgZn<sub>2</sub> Laves Phases by First Principles Calculations // Trans. Nonferrous Met. Soc. 2014. V. 24. № 9. P. 2920.
- 19. *Nayeb-Hashemi A.A.*, *Clark J.B.* The Ca–Mg (Calcium–Magnesium) System // Bull. Alloy Phase Diagr. 1987. V. 8. № 1. P. 58.
- 20. Wang A., Li S., Ying T., Zeng X., Bao H. First-principles Based Computational Framework for the Thermal Conductivity of Complex Intermetallics: The Case Study of MgZn<sub>2</sub> and Mg<sub>4</sub>Zn<sub>7</sub> // J. Appl. Phys. 2023. V. 133. № 1. P. 015101.
- 21. Самошкин Д.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В., Агажанов А.Ш. Удельная теплоемкость сплавов магния с кальцием в твердом состоянии // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30. № 3. С. 609.

УЛК 532.685

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫТЕСНЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МОДЕЛИ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

© 2024 г. Р. Р. Зиннатуллин\*, Т. Р. Мазитов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Башкортостан, Россия \*E-mail: rasulz@yandex.ru
Поступило в редакцию 05.12.2023 г.
После доработки 19.01.2024 г.
Принято к публикации 14.02.2024 г.

В работе исследуется вытеснение из модели пористой среды жидких углеводородов на примере нефтей с различным содержанием асфальтосмолопарафиновых веществ, а также диэлектрическими свойствами при воздействии на насыщенную нефтью модель электромагнитным полем определенной частоты. Приводятся результаты экспериментальных исследований, показывающие корреляцию прироста коэффициента нефтевытеснения от содержания в нефтях асфальтосмолопарафиновых соединений и диэлектрических параметров нефтей. Показано, что высокое содержание полярных компонентов нефти (асфальтенов и смол) приводит к наибольшему приросту коэффициента нефтевытеснения, а с ростом содержания парафинов наблюдается снижение прироста коэффициента нефтевытеснения. Также с увеличением значения тангенса угла диэлектрических потерь происходит увеличение прироста коэффициента вытеснения нефти. Получено, что для всех исследуемых нефтей наблюдается положительный прирост коэффициента нефтевытеснения при наличии электромагнитного поля.

## **DOI:** 10.31857/S0040364424020215

## введение

Актуальность проблемы связана с ухудшением структуры запасов жидких углеводородов, их высокой вязкостью и сложной реологией, а также содержанием в них высокомолекулярных соединений (асфальтенов, смол, парафинов). Одним из термических методов решения проблемы может оказаться использование энергии электромагнитного поля для снижения вязкости углеводородов и улучшения реологических свойств за счет изменения микроструктуры асфальтосмолопарафиновых соединений. Технология электромагнитного нагрева призабойной зоны пласта реализуется с помощью добывающей скважины. В работах [1-4] приводятся результаты успешных лабораторных и опытно-промысловых испытаний системы обогрева высокочастотным электромагнитным полем нефтяных пластов, где описывается возможность нагрева пласта электромагнитной энергией, а также способы, техника и оборудование для его осуществления. Количество энергии для разогрева пласта до нужной температуры зависит от режимов воздействия (мощность и время), которые выбираются исходя из диэлектрических свойств нефтеносных пород. Отличительной особенностью метода является то, что за счет диэлектрических потерь

в насыщенных углеводородами породах происходит преобразование энергии электромагнитных волн в тепловую энергию [5, 6]. При этом электромагнитное поле оказывает не только тепловой, но и силовой эффект за счет взаимодействия диполей полярных компонентов углеводородов с электромагнитным полем [7]. Основными электрофизическими характеристиками, количественно описывающими степень взаимодействия электромагнитных полей со средой, являются диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, которые отвечают за резонансное взаимодействие поля с веществом на микро- и наноуровнях. Для каждого сорта нефти необходимо индивидуально подбирать параметры воздействия электромагнитного поля, основным из которых является частота. Для этого необходимо предварительное исследование состава и диэлектрических свойств нефти, по которым определяются области эффективных частот электромагнитного поля, воздействующего на нефть.

Целью данной работы является исследование процесса вытеснения водой нефтей с различными диэлектрическими параметрами и составом из насыщенных нефтью моделей пористой среды при воздействии электромагнитного поля определенной частоты.

Научная новизна исследований заключается в том, что при вытеснении нефти из насыпных моделей пористой среды каждый образец нефти вытесняется при возлействии электромагнитным полем определенной частоты, подобранной заранее индивидуально для каждой нефти на основе частотно-температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta_{max}$ . Также исследование проводится на малых мошностях генератора электромагнитного поля. Выбор малых мощностей связан с тем, что при ранее проведенных исследованиях использовались мощные излучатели электромагнитной энергии, которые разогревали исследуемые образцы нефти до температур выше температур начала плавления парафина (40°С) [1, 8]. При таких температурах было невозможно проанализировать электромагнитное воздействие, приводящее к изменению структуры флюида за счет поляризации полярных высокомолекулярных соединений нефти.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве объектов исследования использовались образцы реальных нефтей с различными физико-химическими свойствами (таблица).

Так как степень воздействия электромагнитного поля на нефть зависит от диэлектрических параметров и их дисперсии, были определены частотно-температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и резонансные частоты  $f_{\rm rez}$ , соответствующие максимальному значению тангенса угла диэлектрических потерь для каждой нефти, при которых происходит максимальное поглощение электромагнитной энергии полярными компонентами нефти (таблица).

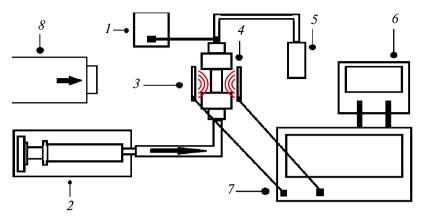
На рис. 1 представлена схема лабораторного стенда для исследования вытеснения нефти пластовой водой из модели пористой среды.

Параметры нефтей при электромагнитной обработке

Для изготовления моделей пористой среды использовалась полипропиленовая труба с внутренним диаметром 16.2 мм. Полипропиленовая труба ллиной 150 мм спаивалась со штупером. На внутренние стенки модели тонким слоем приклеивался насыпной материал для устранения пристеночного течения. Затем в модель насыпался кварцевый песок с размерами зерен фракции 0.2-0.1 мм, представляющий собой пористую среду, и труба закрывалась вторым штуцером. Между трубой и штуцером устанавливалась латунная сетка с размером ячейки 0.05 мм для предотвращения высыпания песка. Модели имели одинаковые геометрические размеры и значения пористости. Пористость моделей пористой среды составила 34-36%. Образцы отличались содержанием высокомолекулярных соединений и диэлектрическими параметрами насыщающих пористую среду нефтей (таблица).

Пластовая вода, вытесняющая нефть из модели пористой среды, подавалась через шприцевой насос при постоянном расходе 0.25 мл/мин. Сплошной фронт вытеснения достигался при помощи установки модели в вертикальное положение, при котором вода вытесняла нефть снизу вверх. Модель пористой среды помещалась в электромагнитное поле. Частота электромагнитного поля подбиралась для каждой нефти индивидуально по диэлектрическим параметрам. Расстояние между пластинами генератора составляло 30 мм. Напряженность электрического поля составляла 120 В/м. При таких напряженностях поля происходил незначительный нагрев нефти, при котором вязкость флюида практически не меняется. Эксперименты по вытеснению нефти без электромагнитного воздействия проводились при тех же температурах, до которых нагревалась аналогичная модель при электромагнитном воздействии. На выходе из модели флюид отбирался в мерный цилиндр. В ходе эксперимента для каждой модели определялся коэффициент вытеснения нефти как отношение объема вытесненной из модели

№ образца нефти	1	2	3	4
Содержание асфальтенов, %	1.19	0.82	3.51	4.92
Содержание смол, %	10.6	8.79	11.6	13.6
Содержание парафинов, %	6.8	5.87	5.52	3.8
Параметр (A + C)/П	1.73	1.64	2.74	4.87
$tg\delta_{max}$	0.015	0.014	0.018	0.021
$f_{ m rez}$	5	13	6	9
Частота излучения электромагнитного поля, МГц	5	12.5	6	9

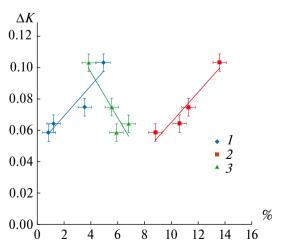


**Рис. 1.** Схема лабораторного стенда для вытеснения нефти из модели пористой среды: 1 — датчик температуры, 2 — шприцевой насос, 3 — электроды для создания электромагнитного поля, 4 — модель пористой среды, 5 — мерный цилиндр, 6 — осциллограф, 7 — генератор электромагнитных волн, 8 — источник тепла.

нефти к объему первоначальной нефти в модели:  $K_{\text{выт}} = V_{\text{выт}} / V_{\text{пер}}$ .

По полученным данным для каждого вида нефти определялся дополнительный прирост коэффициента вытеснения нефти  $\Delta K$ . Оказалось, что при воздействии электромагнитным полем определенной частоты в процессе вытеснения нефти водой из модели пористой среды прирост коэффициента вытеснения нефти составил от 0.06 до 0.11. Самый большой  $\Delta K$  был получен для образца нефти № 4 с наибольшим содержанием асфальтенов и смол и наименьшим содержанием парафинов. Кроме того, образец нефти № 4 имел наибольшее значение тангенса угла диэлектрических потерь среди исследуемых нефтей.

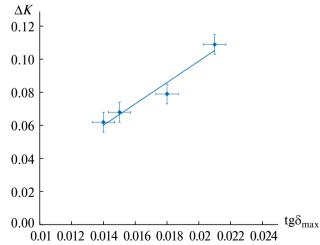
На рис. 2, 3 представлены зависимости прироста коэффициента вытеснения нефти  $\Delta K$  от содержания в нефти асфальтенов, смол и парафина, а также от значения тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta_{\max}$  при соответствующей резонансной частоте  $f_{\operatorname{rez}}$ . Прирост коэффици-



**Рис. 2.** Зависимости  $\Delta K$  от содержания компонентов в нефти: I — асфальтенов, 2 — смол, 3 — парафинов.

ента вытеснения нефти зависит от состава и диэлектрических свойств нефти. С ростом содержания асфальтенов и смол наблюдается увеличение прироста коэффициента вытеснения нефти. Увеличение количества парафинов в исследуемых нефтях приводит к снижению прироста коэффициента вытеснения нефти. Для определения одновременного влиянии на коэффициент вытеснения нефти асфальтенов и смол (компонентов с полярными молекулами) и парафинов при электромагнитном воздействии можно ввести параметр (A + C)/ $\Pi$ , с ростом которого прирост коэффициента нефтевытеснения увеличивается (таблица).

Для нефтей с большим значением тангенса угла диэлектрических потерь при частоте воздействия поля происходит наибольший прирост коэффициента вытеснения нефти. Следует также отметить, что при воздействии электромагнитным полем определенной частоты для каждого образца нефти наблюдается положительный прирост коэффициента нефтевытеснения.



**Рис. 3.** Зависимость  $\Delta K$  от  $\operatorname{tg}\delta_{\max}$  для исследуемых нефтей.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В результате проведенных исследований показано, что влияние электромагнитного поля определенной частоты для каждого вида нефти приводит к повышению коэффициента вытеснения нефти. С увеличением процентного содержания в составе нефти асфальтенов и смол (полярные компоненты) наблюдается увеличение прироста коэффициента вытеснения нефти, а увеличение процентного содержания парафина (неполярный компонент) в нефти приводит к уменьшению прироста коэффициента вытеснения нефти. Но при этом воздействие электромагнитного поля определенной частоты во всех случаях способствует положительному приросту коэффициента нефтевытеснения. Выявлено, что с увеличением тангенса угла диэлектрических потерь, соответствующего резонансной частоте (частоте воздействия), происходит увеличение прироста коэффициента вытеснения нефти, что объясняется более интенсивным воздействием поля на полярные составляющие нефти.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-11-20042).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р., Султангужин Р.Ф., Шрубковский И.И., Мясников А.В. Экспериментальные исследования нагрева нефтенасыщенных гор-

- ных пород электромагнитным полем // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 858.
- 2. Давлетбаев А.Я., Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р. Способ разработки залежи высоковязкой нефти. Патент RU2454532C1. 2012. 9 с.
- 3. Rassenfoss S. Oil Sands Get Wired-seeking More Oil, Fewer Emissions // J. Petroleum Technol. 2012. V. 64. № 9. P. 34.
- 4. Despande S.R., Wright B.N., Watt A. Techniques for Installing Effective Solvent Extraction Incorporating Electromagnetic Heating ("ESEIEH") Completions // World Heavy Oil Congress. Edmonton, AB, Canada, 2015. WHOC15-317.
- Галимов Р.А., Харлампиди Х.Э., Марданшин Р.Н., Кротов В.В., Гандельман Л.Я. Электромагнитная обработка нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2011. № 1. С. 20.
- 6. Давлетбаев А.Я., Ковалева Л.А., Насыров Н.М. Исследование процессов тепломассопереноса в многослойной среде при нагнетании смешивающегося агента с одновременным электромагнитным воздействием // ТВТ. 2009. Т. 47. № 4. С. 605.
- Kovaleva L., Zinnatullin R., Musin A., Gabdrafikov A., Sultanguzhin R., Kireev V. Influence of Radio-frequency and Microwave Electromagnetic Treatment on Water-in-oil Emulsion Separation // Colloids Surf., A. 2021. V. 614. P. 126081.
- 8. Зиннатуллин Р.Р., Мусин А.А., Ковалева Л.А. Исследование нагрева нефтематеринских пород в высокочастотном электромагнитном поле методом физико-математического моделирования // ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 149.