



ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

нашему журналу **60** лет

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 1, 2023

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

- Зависимость параметров высокочастотного ускорителя с замкнутым дрейфом электронов от схемы организации емкостного высокочастотного разряда
И. И. Задириев, Г. В. Швыдкий, К. В. Вавилин, Е. А. Кралькина, А. М. Никонов 3
- Пылевые потоки в нелинейных пыле-акустических волнах в плазме
А. Е. Дубинов, И. Н. Китаев 11
- Динамика тепловых потоков нагретой импульсным сильноточным разрядом области канала
И. А. Знаменская, Е. Ю. Коротеева, Е. А. Карнозова, Т. А. Кули-Заде 18
-

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

- Определение температуры плавления минералов по кинетическим параметрам ионной проводимости (на примере флогопита)
А. А. Гусейнов 24
- Термодинамический расчет электронно-ионного состава насыщенного пара ионных кристаллов
Е. Л. Осина, М. И. Никитин, Е. В. Скокан, С. Б. Осин 30
- Температурная зависимость теплофизических свойств и изменений термодинамических функций сплавов системы Mg–La
И. Н. Ганиев, А. Г. Сафаров, Э. С. Додхоев, К. Ботуров, У. Ш. Якубов, Ф. Холмуродов 36
- Высокотемпературные теплофизические свойства сплавов системы никель–ванадий в твердом состоянии
Э. Р. Ахтямов, В. И. Горбатов, А. Д. Ивлиев, В. Ф. Полев, А. А. Куриченко 41
- Термодинамическое согласование параметров точки плавления для осмия
Л. Р. Фокин, Е. Ю. Кулямина, В. Ю. Зицерман 51
- Теплофизические свойства тантал-вольфрамовых сплавов замещения и сплава внедрения в диапазоне температур 1000–2500 К
А. В. Румянцев 57
-

ТЕПЛОМАССОБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

- О влиянии морфологии поверхности сажевых частиц на кинетику их роста. Молекулярно-динамическое исследование
К. Д. Гольдштейн, М. А. Логунов, Д. О. Потапов, Н. Д. Орехов 68
- Численное моделирование турбулентного течения во вращающемся канале прямоугольного сечения с поворотом на 90°
В. Д. Голубков, А. В. Гарбарук 75
- Математическое моделирование процесса теплообмена в композиционных материалах в условиях пожара
Д. П. Касымов, В. В. Перминов, А. А. Шевлякова, А. С. Якимов 83
- Зависимости характеристик распространения пламени от гетерогенных реакций промежуточных частиц
В. В. Азатян, В. М. Прокопенко, Э. Е. Сон, С. К. Абрамов 91

Отклик газовых пузырьков в сферических кластерах на однократный импульс разрежения <i>А. А. Аганин, И. А. Аганин, А. И. Давлетшин, Р. И. Нигматулин</i>	98
Тепловой взрыв одиночных частиц в случайном поле температуры среды <i>И. В. Деревич, А. К. Клочков</i>	108
О задаче теплопроводности для нестационарного точечного источника тепла в плоскостной среде <i>А. Б. Петрин</i>	118
Разработка модели конденсации в условиях невесомости и при наличии силы тяжести для миниатюрных контурных тепловых труб <i>А. А. Великанов, Д. Н. Ильмов, С. Б. Кудряков, О. А. Нагорнова, В. В. Соболев</i>	130

НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Моделирование металлгидридного утилизационного цикла в составе топливного элемента с высокотемпературной протонно-обменной мембраной <i>А. З. Жук, П. П. Иванов</i>	140
--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Резонансные колебания газа и аэрозоля в открытой трубе со скачком сечения <i>Д. А. Губайдуллин, Р. Г. Зарипов, Л. А. Ткаченко, Л. Р. Шайдуллин, С. А. Фадеев</i>	145
Физическое и математическое моделирование распределения температуры по длине нефтематеринской породы при микроволновом облучении <i>Р. Р. Зиннатуллин, А. А. Мусин, И. В. Гайсин, Б. А. Усманов</i>	149

В МИРЕ ТЕПЛОФИЗИКИ

О монографии В.Ф. Формалева, С.А. Колесника “Математическое моделирование сопряженного теплопереноса между вязкими газодинамическими течениями и анизотропными телами” (изд. 2-е, испр. и сущ. доп. М.: Ленанд, 2022. 348 с.)	153
Тематический указатель тома 60, 2022 г.	154

УДК 533.9.03

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО УСКОРИТЕЛЯ С ЗАМКНУТЫМ ДРЕЙФОМ ЭЛЕКТРОНОВ ОТ СХЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ЕМКОСТНОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА

© 2023 г. И. И. Задириев*, Г. В. Швыдкий, К. В. Вавилин, Е. А. Кралькина, А. М. Никонов

*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия***E-mail: iizadiriev@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26.04.2022 г.

После доработки 26.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Экспериментально изучены параметры емкостного высокочастотного разряда, зажигаемого в геометрии ускорителя с замкнутым дрейфом электронов с протяженной зоной ускорения при различных схемах организации разряда, а именно, при разомкнутых и замкнутых по постоянному току электродах, а также при дополнительной подаче постоянного смещения на нагруженный электрод. В разомкнутой схеме реализуется минимальная концентрация плазмы, энергия ионов в струе на выходе из прототипа порядка 25 эВ. Замыкание по постоянному току нагруженного электрода увеличивает как плотность плазмы, так и энергию ионов до 250 эВ. Дальнейшее увеличение или уменьшение этих параметров возможно при подаче соответственно положительного или отрицательного постоянного смещения на нагруженный электрод.

DOI: 10.31857/S0040364423010015

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время электроракетные двигатели (ЭРД) широко используются в космических технологиях для коррекции орбиты космических аппаратов (КА), компенсации сопротивления остаточной атмосферы, для транспортировки спутников с одной орбиты на другую и т.д. [1–5]. Наиболее распространенными типами ЭРД являются ионные, а также холловские или стационарные плазменные двигатели (СПД) [1–5].

Разработка ускорителя с замкнутым дрейфом электронов с протяженной зоной ускорения (УЗДП) или СПД была начата в СССР в 1962 г. под руководством А.И. Морозова [6–8]. К настоящему времени СПД считаются лучшими двигателями среди своего класса. Одним из основных преимуществ ускорителя с замкнутым дрейфом электронов с протяженной зоной ускорения являются простота и надежность его конструкции [6–8]. Для получения ускоренных ионов используется разряд постоянного тока, который зажигается в диэлектрическом канале между анодом и вынесенным за пределы канала катодом. Катод является источником электронов, которые, в первых, поддерживают горение разряда, а во-вторых, нейтрализуют поток ускоренных ионов на выходе из канала. На срезе канала организовано преимущественно радиальное магнитное поле, величина которого такая, что электроны замагничены, а ионы практически не изменяют свои тра-

ектории под действием поля. Таким образом, в этой области в условиях скрещенных радиального магнитного и продольного электрического полей электроны начинают азимутально дрейфовать, а ионы свободно ускоряются электрическим полем по направлению из канала.

В последние годы возрос интерес к осуществлению космических полетов на низких (~200 км) орбитах [9–12]. Основная проблема таких полетов связана с торможением КА в результате значительного трения, связанного с относительно высокой концентрацией атомов и молекул газа. Для компенсации потерь скорости КА двигатель должен работать практически постоянно, что требует больших запасов топлива. Для решения указанной проблемы было предложено осуществить сбор газов остаточной атмосферы и использовать их в качестве рабочего тела двигателей. Однако здесь появляется еще одна трудность. На высоте 200 км основными компонентами атмосферы являются атомарный кислород и молекулярный азот, присутствие которых негативно сказывается на времени жизни известных двигателей. Минимизация негативного влияния возможна при использовании высокочастотных (ВЧ) двигателей, поддержание разряда в которых не требует катода.

На основании аналогии между разрядом постоянного тока и емкостным ВЧ-разрядом в работе [13] было предложено организовать рабочий процесс в УЗДП на основе ВЧ-разряда. В такой схеме ВЧ-

напряжение прикладывается между электродами, расположенными на месте анода и катода УЗДП. Известно, что в емкостном ВЧ-разряде рядом с электродами формируются слои пространственного заряда, в которых происходит квазистационарное падение потенциала, ускоряющее ионы в направлении электродов. Естественно предположить, что в области падения потенциала при наличии радиального магнитного поля возможно возникновение азимутального дрейфа электронов так же, как это происходит в разряде постоянного тока. Ионы под действием квазистационарного электрического поля должны ускоряться в направлении из канала.

Математическое моделирование [13] по исследованию возможностей использования емкостного ВЧ-разряда для получения потоков ускоренных ионов на срезе показало перспективность такого подхода. Однако при проведении первых экспериментов авторы [13, 14] столкнулись с принципиальной трудностью. Паразитные емкости между плазмой и кожухом прототипа УЗДП, а также стенками вакуумной камеры оказались много больше, чем емкость между плазмой и катодом. При таких условиях емкостной разряд, зажигаемый в канале УЗДП, является сильно асимметричным. Из литературы [15–18] известно, что в этом случае основное падение квазистационарного потенциала сосредоточено у электрода меньшей площади, расположенного внутри канала. В то же время падение потенциала у заземленного электрода, определяющего энергию ускоренных ионов, невелико и по абсолютной величине близко к плавающему потенциалу. Измерения, выполненные в [19], подтвердили это. В работах [19–21] показано, что существенное увеличение падения потенциала у нена-

груженного электрода можно получить, замкнув электроды по постоянному току.

В настоящей работе выполнены систематические исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) разряда, аксиального распределения зондового ионного тока насыщения и энергии потока ионов в струе на выходе из прототипа УЗДП при использовании схем с разомкнутыми и замкнутыми по постоянному току электродами. Дополнительно рассмотрен комбинированный разряд на основе емкостного ВЧ-разряда и разряда постоянного тока. Измерения сделаны при использовании аргона в качестве рабочего тела.

СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная часть работы выполнялась с помощью лабораторного прототипа УЗДП, созданного на основе модели СПД-70. Схема этого прототипа приведена на рис. 1. Он состоит из керамического разрядного канала, в котором расположены газовод и металлический электрод, магнитной системы и заземленного металлического кожуха. Радиус внутренней стенки керамического разрядного канала составляет 2.5 см, внешней – 3.5 см, а его глубина равна 3.5 см. Магнитная система состоит из четырех соленоидов и магнитопровода. В отличие от СПД, где магнитные катушки включены в цепь последовательно с разрядом, в настоящем эксперименте для пропускания тока через магнитную систему лабораторного источника ионов использовался внешний источник питания, позволявший регулировать ток в диапазоне от 0 до 5 А, что соответствует диапазону изменения магнитного поля 0–350 Гс. Профиль радиальной компоненты магнитного поля вдоль разрядного канала близок к профилю, характерному для СПД-70.

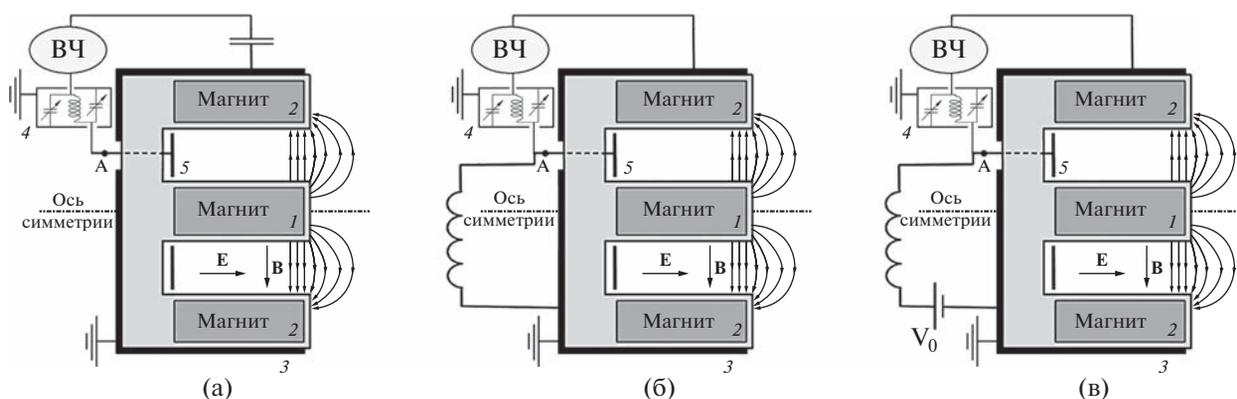


Рис. 1. Схема лабораторного источника плазмы: (а) – с разомкнутым по постоянному току электродом, (б) – с замкнутым, (в) – с подачей постоянного напряжения; светло-серым цветом выделены керамические стенки разрядного канала, черным – заземленный металлический корпус 3, темно-серым – элементы магнитопровода; 1 – внутренняя магнитная катушка, 2 – внешняя, 4 – система согласования, 5 – нагруженный электрод; на срезе разрядного канала показано направление силовых линий магнитного поля; газ в канал подается через газораспределитель, расположенный за активным электродом.

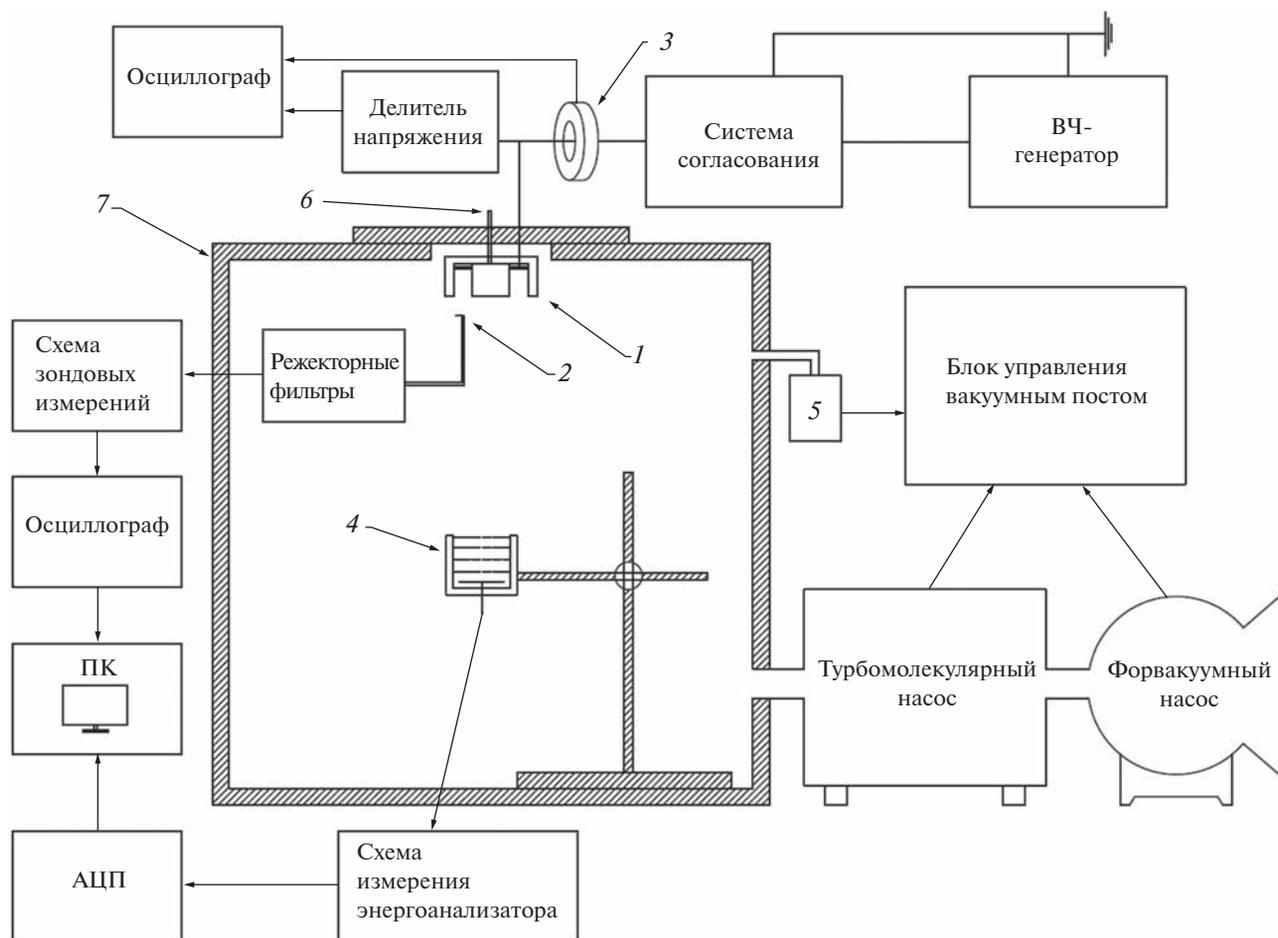


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – источник ионов, 2 – зонд Ленгмюра, 3 – пояс Роговского, 4 – четырехсеточный энергоанализатор, 5 – широкодиапазонный датчик давления, 6 – газопровод, 7 – вакуумная камера.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 2. Лабораторный источник плазмы закреплялся на фланце вакуумной камеры объемом 0.5 м^3 , которая откачивалась форвакуумным насосом DRP-1300 и турбомолекулярным насосом КУКУ FF-250/2000Е. Остаточное давление в камере составляло величину не выше 1×10^{-5} Торр.

В работе использовались три электрические схемы организации разряда (см. рис. 1). В первой рассмотренной схеме (рис. 1а) ВЧ-генератор подключался к системе согласования, выводы которой через разделительную емкость С подключались к электроду, расположенному внутри канала, и к заземленному кожуху источника плазмы. В такой схеме организации разряда электроды были разомкнуты по постоянному току. Во второй схеме организации разряда (рис. 1б) емкость С удалялась, а электрод и кожух источника плазмы замыкались через дроссель с индуктивностью 150 мкГн , разрешающий протекание постоянного тока. В третьей схеме на активный электрод подавалось дополнительное напряжение постоянной величины U_{dc} .

Для этого в цепь последовательно с дросселем включался источник постоянного тока.

Для поджига и поддержания разряда использовался ВЧ-генератор Cesar 1310 с рабочей частотой 13.56 МГц и мощностью, изменяемой в диапазоне $0-1000 \text{ Вт}$. Система согласования состояла из двух переменных конденсаторов емкостью $15-1000$ и $15-250 \text{ пФ}$ и индуктивностью 2.4 мкГн .

Вольт-амперные характеристики исследуемого разряда были получены путем измерения высокочастотного тока I_{RF} в зависимости от амплитуды приложенного высокочастотного напряжения V_{RF} . Изменение V_{RF} достигалось изменением мощности ВЧ-генератора. Пояс Роговского, использованный для измерения I_{RF} , включался в электрическую цепь вблизи нагруженного электрода, так как второй электрод – кожух – был конструктивно подсоединен к земле. Это приводило к искажению ВАХ, так как часть мощности, подводимой к нагруженному электроду, могла замыкаться на заземленные части исследуемого устройства в обход разрядной плазмы. В дальнейшем при интер-

претации экспериментальных данных этот факт учитывался. Для измерения V_{RF} использовался емкостной делитель с коэффициентом деления 820. Сигнал с делителя поступал на канал двухканального осциллографа Tektronix TDS 1012B. На второй канал осциллографа поступал сигнал с пояса Роговского.

Для исследования энергетических распределений ионов в струе, истекающей из источника плазмы, использовался четырехсеточный энергоанализатор, расположенный в вакуумной камере на подвижной штанге, позволявшей менять расстояние от энергоанализатора до лабораторного прототипа УЗДП в диапазоне 10–40 см, а также угол между осью прототипа и нормалью к сеткам энергоанализатора от -60° до $+60^\circ$. Первая сетка была заземлена, на вторую подавалось небольшое отрицательное напряжение (-15 В) для удаления попавших в межсеточное пространство электронов. Третья сетка находилась под задерживающим ионы положительным напряжением, которое можно было менять в широких пределах (от 0 до 500 В), а на четвертую сетку подавалось малое отрицательное напряжение (в районе -15 В) для компенсации эффекта вторичной ион-электронной эмиссии с коллектора.

В ходе эксперимента снимались зависимости тока на коллектор энергоанализатора от напряжения на третьей сетке – так называемые кривые задержки. Из первой производной этих кривых извлекались данные об энергетическом распределении ионов, исходя из следующих соотношений:

$$I_k = eS\eta \int_{eV}^{\infty} f(\epsilon) \sqrt{2\epsilon/M} d\epsilon,$$

$$f(\epsilon) = -\frac{\partial I_k}{\partial V} \frac{1}{e^2 S \eta} \sqrt{\frac{M}{2eV}}.$$

Здесь e , M – заряд и масса иона; S – площадь коллектора энергоанализатора; η – коэффициент прозрачности его сеток; ϵ – энергия иона; V – задерживающий потенциал; $f(\epsilon)$ – функция распределения ионов по энергии, нормированная на их концентрацию; I_k – коллекторный ток.

Для исследования параметров плазмы в канале измерялось аксиальное распределение зондового ионного тока насыщения. Измерения электронной части зондового тока не проводились, так как разряд был помещен в сильное внешнее магнитное поле. Использовался цилиндрический зонд длиной 4 мм и диаметром 0.5 мм, установленный на выдвигающую каретку, что позволяло перемещать его вдоль канала во время эксперимента. В цепь зонда были включены два резонансных фильтра на частоты 13.56 и 27 МГц. Зондовый ионный ток в каждой точке на оси источника снимался при

напряжении, отстоящем от текущего плавающего потенциала на -50 В.

Измерения проводились в аргоне при расходах 25–60 см³/мин (0.75–1.8 мг/с) в диапазоне ВЧ-мощностей 100–300 Вт. Магнитное поле выбиралось из условий стабильного горения разряда и равнялось 280 Гс.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, необходимо отметить, что при всех трех рассмотренных схемах организации разряда в прототипах УЗДП разряд легко поджигался и горел без использования накального или дугового катодов.

Измерения показали, что при организации разряда, когда электроды разомкнуты по постоянному току, временные зависимости ВЧ-напряжения, приложенного к электродам $V_{RF}(t)$ и ВЧ-тока $I_{RF}(t)$, текущего между электродами, с хорошей степенью точности являются гармоническими. В случае, когда электроды замкнуты по постоянному току, гармонический характер зависимостей $V_{RF}(t)$, $I_{RF}(t)$ нарушается. Фурье-анализ показал, что в спектре $I_{RF}(t)$ присутствуют первая, вторая и третья гармоники. Качественно зависимости гармоник тока от первой гармоники ВЧ-напряжения близки друг к другу. В дальнейшем для рассмотрения ВАХ используется первая гармоника ВЧ-тока, которая вносит наибольший вклад в поглощение ВЧ-мощности.

На рис. 3 показаны зависимости амплитуды первой гармоники ВЧ-тока I_{RF} и сдвига фаз df между ВЧ-током и ВЧ-напряжением от амплитуды ВЧ-напряжения V_{RF} , приложенного к электродам при различных схемах организации разряда.

В рассмотренном диапазоне мощностей ВЧ-генератора максимальное ВЧ-напряжение на активном электроде достигается, если электроды разомкнуты по постоянному току. В таком случае амплитуда напряжения лежит в диапазоне 1200–1500 В, а тока – 2–2.8 А. Разряд сначала поджигается в α -моду, где основной вклад в ток вносит емкостная составляющая: сдвиг фаз между током и ВЧ-напряжением близок к 90° . Затем, по мере роста V_{RF} , происходит переход разряда в γ -моду, при этом напряжение горения разряда падает, а сдвиг фаз несколько растет.

При замыкании разряда по постоянному току напряжение горения разряда, как и ВЧ-ток, уменьшается. Так, амплитудные значения напряжения лежат в диапазоне 550–750 В, а тока – в диапазоне 1.1–1.6 А. Сдвиг фаз между $V_{RF}(t)$ и $I_{RF}(t)$ существенно выше, чем в предыдущем случае. Это указывает на уменьшение доли тока смещения и повышение доли тока проводимости в полном токе. Увеличение I_{RF} при росте мощности ВЧ-гене-

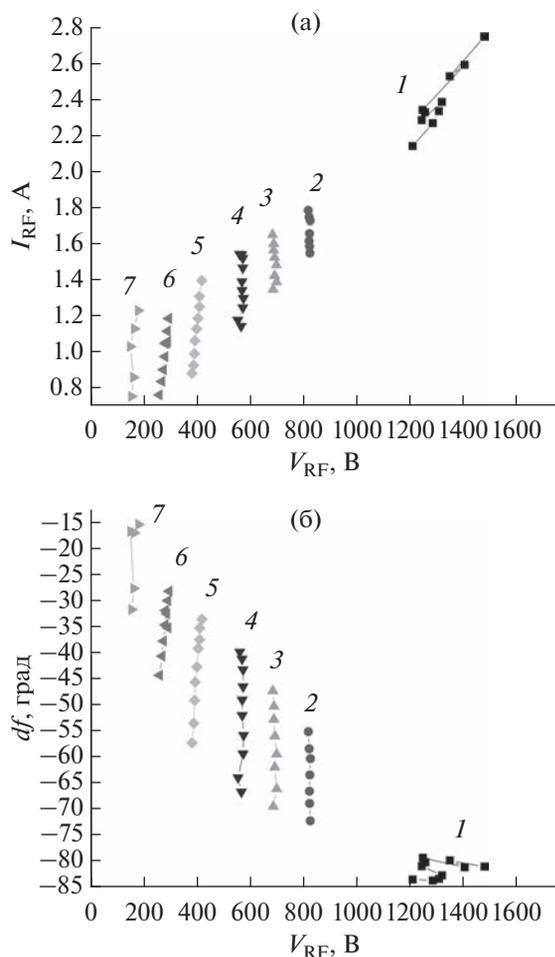


Рис. 3. ВАХ разряда (а) и сдвиг фаз между ВЧ-током и напряжением (б) для разных схем подключения разряда: 1 – разомкнут по постоянному току; постоянное напряжение на нагруженном электроде: –200 (2), –100 (3), 0 (4), +100 (5), +200 (6), +300 В (7); $B = 210$ Гс; рабочая частота – 13.56 МГц.

ратора происходит практически при постоянном напряжении между электродами аналогично тому, как в разряде постоянного тока при нормальном режиме его горения.

Согласно существующим представлениям о физике емкостного ВЧ-разряда [15–18], основное квазистационарное падение потенциала в асимметричном разряде с разомкнутыми по постоянному току электродами сконцентрировано около нагруженного электрода. При этом рядом с электродом формируется протяженный слой пространственного заряда. Емкость слоя мала, и его импеданс в значительной степени определяет импеданс всего разряда, поэтому разность фаз между ВЧ-током и напряжением незначительно отличается от 90° . В случае замкнутых по постоянному току электродов падение потенциала у нагруженно-

го электрода понижается, импеданс слоя падает и возрастает роль тока проводимости.

Указанные соображения подтверждаются экспериментами с третьей схемой подключения, когда на активный электрод дополнительно подается постоянное смещение потенциала относительно земли. Отрицательное смещение нагруженного электрода сопровождается увеличением падения потенциала в приэлектродном слое, понижением емкости слоя и увеличением емкостной составляющей разряда. При этом межэлектродное ВЧ-напряжение и ВЧ-ток занимают промежуточное положение между ВАХ разряда с разомкнутыми и замкнутыми электродами.

При подаче положительного относительно земли потенциала на нагруженный электрод наблюдаются существенное падение рабочего напряжения и рост ВЧ-тока. Следует отметить, что сдвиг фаз между ВЧ-током и напряжением существенно возрастает и приближается к 0° . Это свидетельствует об уменьшении размера приэлектродного слоя.

Описанную качественную картину перераспределения падения квазистационарных потенциалов в слоях пространственного заряда у нагруженного и заземленного электродов при изменении схемы организации разряда подтверждают результаты измерения аксиального распределения зондового ионного тока насыщения, представленные на рис. 4.

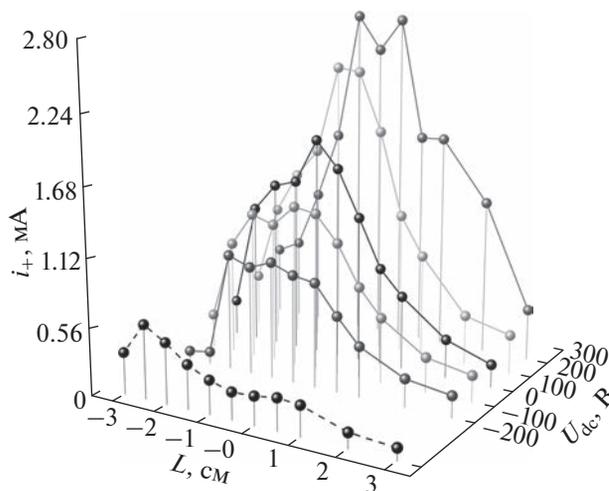


Рис. 4. Аксиальные распределения зондового ионного тока насыщения, измеренные при различных значениях постоянного смещения нагруженного электрода: штриховая кривая – аксиальное распределение ионного тока в схеме с разомкнутыми по постоянному току электродами, $L = 0$ – срез канала, $L < 0$ – зонд внутри канала, $L > 0$ – снаружи; нагруженный электрод располагается в глубине канала при $L = -3.5$ см.

В случае использования схемы с разомкнутыми по постоянному току электродами аксиальное распределение $i_+(L)$ имеет вид, типичный для γ -режима емкостного ВЧ-разряда, а именно, наблюдаются два максимума ионного тока вблизи локализации квазистационарных скачков потенциала. Основным максимумом ионного тока лежит вблизи нагруженного электрода, где сосредоточено основное падение квазистационарного потенциала. Вблизи среза канала максимум ионного тока существенно меньше. Здесь дополнительным фактором, повышающим концентрацию электронов, а следовательно, и ионный ток вблизи среза канала, является радиальное магнитное поле, которое сопровождается появлением азимутального дрейфа электронов, увеличением их времени жизни в разряде и повышением интенсивности ионизации.

В схеме с разомкнутыми электродами увеличивается падение квазистационарного потенциала у заземленного электрода, и основной максимум ионного тока смещается в область среза канала, где локализовано радиальное магнитное поле. Отметим, что при использовании второй схемы организации разряда значения ионного тока выше, чем при использовании первой схемы. Предполагая, что температура электронов при переходе от первой схемы организации разряда ко второй не претерпевает существенных изменений, можно сделать вывод, что при замыкании электродов по постоянному току концентрация электронов возрастает. При подаче отрицательного смещения на нагруженный электрод распределения $i_+(L)$ приближаются к измеренным при использовании схемы с разомкнутыми электродами $i_+^*(L)$. Чем больше по абсолютной величине отрицательный потенциал, тем ближе $i_+(L)$ к $i_+^*(L)$. При наличии положительного смещения на нагруженный электрод локальный максимум у нагруженного электрода существенно уменьшается, а локальный максимум у среза канала растет. Более того, область основного максимума ионного тока расширяется в область за срез канала. Абсолютные значения ионного тока увеличиваются с ростом U_{dc} . Это происходит, во-первых, в результате уменьшения падения потенциала в слое у нагруженного электрода, а во-вторых, за счет вложения в разряд дополнительной мощности от источника постоянного тока.

Рост плотности плазмы при использовании третьей схемы организации разряда также подтверждается измерениями постоянного тока I_{dc} , текущего между электродами. Для ВЧ емкостного разряда с замкнутыми по постоянному току электродами характерен так называемый батарейный эффект [16]. В любом емкостном ВЧ-разряде [16] в пределах периода плазма изменяет свое положение — колеблется, попеременно касаясь одного или обоих электродов. В случае, когда электроды замкнуты, а площадь электродов сильно различа-

ется (асимметричный разряд), плазма никогда не касается электрода большей площади. На него в течение всего периода идет ионный ток, пропорциональный плотности плазмы вблизи электрода. На электрод меньшей площади идет как ионный ток, так и электронный, который с превышением компенсирует ионный ток в момент касания плазмой электрода. При этом во внешней цепи течет ток I_{dc} от электрода большей площади к электроду меньшей площади. Вблизи электрода большей площади ток переносится ионами, вблизи малого электрода и в плазме — электронами. На рис. 5 приведена зависимость I_{dc} от мощности ВЧ-генератора для случаев замкнутого по постоянному току активного электрода и с подачей на него постоянного напряжения. Отметим, что по оси абсцисс на рис. 5 для большей наглядности отложена мощность ВЧ-генератора P_{gen} , а не ВЧ-напряжение, так как изменение I_{dc} происходит практически при постоянном V_{RF} . Рис. 5 убедительно показывает, что ток I_{dc} , пропорциональный плотности плазмы, растет с увеличением не только P_{gen} , но и U_{dc} .

Наличие квазистационарного скачка потенциала вблизи среза канала приводит к ускорению ионов в направлении из канала и появлению быстрых ионов в струе. Очевидно, что средняя энергия ускоренных ионов может дать представление о величине скачка потенциала δU . На рис. 6 представлена зависимость средней энергии ионного пучка E от подаваемой мощности ВЧ-генератора для замкнутых и разомкнутых электродов. Для разомкнутой схемы средняя энергия не зависит от подаваемой мощности генератора и составляет 25 эВ, для замкнутой — 250 эВ. Таким образом, замыкание электродов по постоянному току в соответствии с физической моделью емкостного ВЧ-разряда [15–18] существенно увеличивает квазистационар-

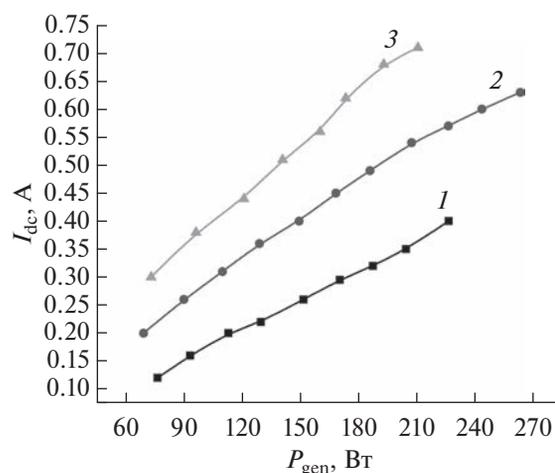


Рис. 5. Зависимость разрядного тока от P_{gen} при замкнутых электродах (1) и при подаче постоянного напряжения 100 (2) и 200 В (3).

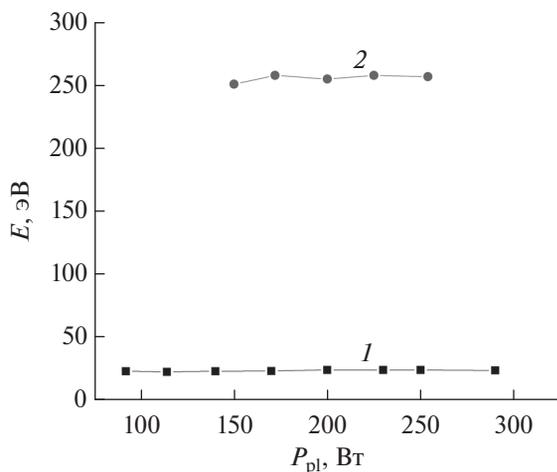


Рис. 6. Зависимости средней энергии ионов от подаваемой мощности ВЧ-генератора для замкнутых (1) и разомкнутых (2) электродов; магнитное поле — 280 Гс, рабочая частота — 13.56 МГц.

ный потенциал плазмы относительно заземленного электрода. Напомним, что для ВАХ разряда при увеличении P_{gen} характерен рост ВЧ-тока при фактически постоянном ВЧ-напряжении. Это является причиной отсутствия в пределах погрешности измерений зависимости E от P_{gen} . Необходимо указать, что в работе [16] отмечается, что падение приэлектродного потенциала при замкнутых по постоянному току электродах должно быть близко к ВЧ-амплитуде напряжения, приложенного к электродам. В настоящих экспериментах получено, что $\delta U \approx (1/2)V_{RF}$.

Подача положительного постоянного смещения U_{dc} на нагруженный электрод сопровождается увеличением энергии ионов. Зависимость средней

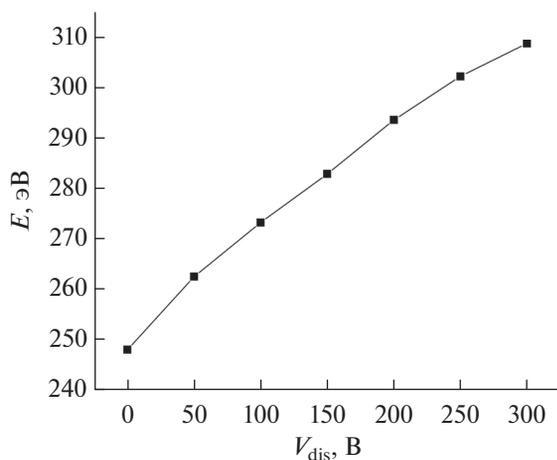


Рис. 7. Зависимость средней энергии ионов от постоянного напряжения; рабочий газ — аргон, магнитное поле — 280 Гс, рабочая частота — 13.56 МГц.

энергии ионов от постоянного напряжения показана на рис. 7. Увеличение напряжения на нагруженном электроде от 0 до 300 В сопровождается ростом средней энергии ионов от 250 до 310 эВ. Прирост энергии ионов ниже, чем увеличение положительного смещения электрода. Это связано с уменьшением ВЧ-напряжения, необходимого для поддержания разряда в заданном диапазоне мощностей ВЧ-генератора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены две схемы организации емкостного ВЧ-разряда в прототипе УЗДП, а именно, с разомкнутыми и замкнутыми по постоянному току электродами. Дополнительно исследован комбинированный разряд на основе емкостного ВЧ-разряда и разряда постоянного тока. Измерения ВАХ разряда показали, что для рабочих режимов разряда с разомкнутыми электродами характерны наибольшие значения требуемого ВЧ-напряжения между электродами, при этом доминирующей составляющей ВЧ-тока, текущего между электродами, является ток смещения. Основным максимум аксиального распределения зондового ионного тока насыщения лежит вблизи нагруженного электрода, указывая на существование значительного падения потенциала около него. Средняя энергия ионов, ускоренных в слое у среза канала, близка к 25 эВ. Это подтверждает вывод о сильной асимметрии емкостного ВЧ-разряда в прототипе УЗДП.

При замыкании электродов по постоянному току ВЧ-напряжение горения разряда ниже, чем в случае схемы с разомкнутыми электродами. С увеличением мощности ВЧ-генератора растет вклад тока проводимости в полный ток I_{RF} . Энергия ионов, ускоренных в слое у среза канала, существенно возрастает и достигает 250 эВ. Основным максимум зондового ионного насыщения смещается к срезу канала. Здесь радиальное магнитное поле максимально. Его наличие приводит к появлению азимутального дрейфа электронов, увеличению их времени жизни в разряде и интенсификации процессов ионизации.

Подача постоянного положительного потенциала на нагруженный электрод приводит к дополнительному росту энергии ионов. Однако прирост энергии ионов ниже, чем увеличение положительного смещения электрода. Это связано с уменьшением ВЧ-напряжения, необходимого для поддержания разряда в заданном диапазоне мощностей ВЧ-генератора.

В целом можно сделать вывод, что разряд, основанный на комбинации емкостного ВЧ-разряда, организованного по второй схеме, и разряда постоянного тока, является предпочтительным кандидатом на рабочий процесс в прототипе УЗДП. Во-первых, поддержание разряда не требует катода. Во-

вторых, скачок потенциала у нагруженного электрода в случае комбинированного разряда минимален, что минимизирует скорость его распыления. В-третьих, изменение смещения нагруженного электрода дает возможность управлять энергией ионов, в то время как изменение мощности ВЧ-генератора позволяет управлять током ускоренных ионов. Таким образом, появляется возможность независимого управления основными параметрами УЗДП.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-72-10090.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goebel D.M., Katz I.* Fundamentals of Electric Propulsion: Ion and Hall Thrusters. USA: Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 2008. 493 p.
2. *Горшков О.А., Муравлев В.А., Шагайда А.А.* Холловские и ионные плазменные двигатели для космических аппаратов. М.: Машиностроение, 2008. 292 с.
3. *Mazouffre S.* Electric Propulsion for Satellites and Spacecraft: Established Technologies and Novel Approaches // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. 033002.
4. *Goebel D.M., Hofer R.R., Mikellides I.G., Katz I., Polk J.E., Dotson B.N.* Conducting Wall Hall Thrusters // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2015. V. 43. № 1. P. 118.
5. *Zhurin V.V.* Industrial Ion Sources. Broadbeam Gridless Ion Source Technology. Weinheim: John Wiley & Sons Limited, 2012. 312 p.
6. *Морозов А.И.* Введение в плазмодинамику. М.: Физматлит, 2006. 576 с.
7. *Архипов А.С., Ким В.П., Сидоренко Е.К.* Стационарные плазменные двигатели Морозова. М.: Изд-во МАИ, 2012. 292 с.
8. *Ким В.П.* Конструктивные признаки и особенности рабочих процессов в современных стационарных плазменных двигателях Морозова // *ЖТФ.* 2015. Т. 85. № 3. С. 45.
9. *Filat'yev A.S., Yanova O.V.* The Control Optimization of Low-Orbit Spacecraft with Electric Ramjet // *Acta Astronautica.* 2019. V. 158. P. 23.
10. *Zheng P., Wu J., Zhang Yu., Wu B.* A Comprehensive Review of Atmosphere-Breathing Electric Propulsion Systems // *Int. J. Aerospace Eng.* 2020. V. 2020. 8811847.
11. *Гордеев С.В., Канев С.В., Суворов М.О., Хартов С.А.* Оценка параметров прямого высокочастотного ионного двигателя // *Тр. МАИ.* 2017. № 96.
12. *Filat'yev A.S., Golikov A.A., Erofeev A.I., Khartov S.A., Lovtsov A.S., Padalitsa D.I., Skvortsov V.V., Yanova O.V.* Research and Development of Aerospace Vehicles with Air Breathing Electric Propulsion: Yesterday, Today, and Tomorrow // *Progress in Aerospace Sciences.* 2023. V. 136. 100877.
13. *Задирьев И.И., Рухадзе А.А., Кралькина Е.А., Павлов В.Б., Вавилин К.В., Тараканов В.П.* Математическое моделирование емкостного ВЧ-разряда низкого давления, помещенного во внешнее радиальное магнитное поле посредством программы КАРАТ // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. № 11. С. 1.
14. *Задирьев И.И., Кралькина Е.А., Вавилин К.В., Швыдкий Г.В., Александров А.Ф.* Комбинация емкостного высокочастотного разряда и разряда постоянного тока для использования в плазменном ускорителе с замкнутым дрейфом электронов. Ч. I. Вольт-амперная характеристика и импеданс разряда // *Прикл. физика.* 2018. № 2. С. 10.
15. *Köhler K., Coburn J.W., Horne D.E., Kay E., Keller J.H.* Plasma Potentials of 13.56 MHz RF Argon Glow Discharges in a Planar System // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. P. 59.
16. *Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А.* Высоко-частотный емкостный разряд. М.: Изд-во МФТИ, Наука—Физматлит, 1995. 320 с.
17. *Savinov V.P.* Physics of Radiofrequency Capacitive Discharge. CRC Press, 2018. 342 p.
18. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 800 p.
19. *Задирьев И.И., Кралькина Е.А., Вавилин К.В., Швыдкий Г.В., Александров А.Ф.* Комбинация емкостного высокочастотного разряда и разряда постоянного тока для использования в плазменном ускорителе с замкнутым дрейфом электронов. Ч. II. Функции распределения ионов по энергиям // *Прикл. физика.* 2018. № 3. С. 5.
20. *Задирьев И.И., Кралькина Е.А., Вавилин К.В., Швыдкий Г.В., Александров А.Ф.* Комбинация емкостного высокочастотного разряда и разряда постоянного тока для использования в плазменном ускорителе с замкнутым дрейфом электронов. Ч. III. Математическое моделирование // *Прикл. физика.* 2018. № 5. С. 33.
21. *Shvydkiy G.V., Zadiriev I.I., Kralkina E.A., Vavilin K.V.* Acceleration of Ions in a Plasma Accelerator with Closed Electron Drift Based on a Capacitive Radiofrequency Discharge // *Vacuum.* 2020. V. 180. 109588.

УДК 533.9...1

ПЫЛЕВЫЕ ПОТОКИ В НЕЛИНЕЙНЫХ ПЫЛЕ-АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ В ПЛАЗМЕ

© 2023 г. А. Е. Дубинов^{1, 2, *}, И. Н. Китаев^{1, 2}

¹Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский
научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия

²Саровский физико-технический институт – филиал НИЯУ
“Московский инженерно-физический институт”, Саров, Россия

*E-mail: dubinov-ae@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.03.2022 г.

После доработки 04.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Построена линейная теория гармонических пыле-акустических волн в пылевой плазме. В ее рамках установлен закон дисперсии таких волн и выведена формула для скорости пылевого звука. Развита также нелинейная теория пыле-акустических волн, в рамках которой получена формула для псевдопотенциала Сагдеева. Ее анализ показал существование дозвуковых периодических пыле-акустических волн и сверхзвуковых пыле-акустических солитонов. Вычислены средние потоки пылинок в периодической пыле-акустической волне и в последовательности пыле-акустических солитонов. Показано, что поток пылинок в периодической пыле-акустической волне направлен против фазовой скорости волны и, наоборот, поток пылинок переносится солитонами в направлении своего движения.

DOI: 10.31857/S0040364423010040

ВВЕДЕНИЕ

Пыле-акустические волны (ПАВ) в запыленной плазме были предсказаны в 1990 г. [1]. Первые экспериментальные наблюдения ПАВ осуществлены в [2–4]. В [5] наблюдалась дифракция ПАВ на преграде, а в [6] – отражение от потенциального барьера. Были проведены исследования ПАВ в условиях невесомости на международной космической станции [7, 8].

Дисперсионные соотношения для ПАВ измерялись в [9–12]. Нелинейная теория и результаты экспериментов с ПАВ представлены в многочисленных статьях (например, [13–15]). Теоретически и экспериментально изучены следующие формы ПАВ: периодические ПАВ [16, 17], ударные ПАВ [18–20], пыле-акустические солитоны (ПА-солитоны) [1, 21, 22], ПА-суперсолитоны [23], ПА-волны-убийцы [24–27], обратные ПАВ [28, 29], цилиндрические и сферические ПА-солитоны [13, 30, 31]. Рассматривались также характеристики ПАВ в плазмах с различными энергетическими распределениями легких частиц, отличными от максвелловских [32–35].

В [36] представлен обзор исследований ПАВ за 25-летний период после их открытия, в котором отмечено значение этих волн для фундаментальной физики плазмы, для понимания природных явлений в космосе, таких как планетарные кольца [37], ионосфера Земли и планет [38, 39], хвосты комет [20, 40], и в прикладных исследованиях, на-

пример агломерации твердых микрочастиц в процессах плазменных технологий.

Важным, но пока не выясненным до конца вопросом в понимании особенностей ПАВ в частности и нелинейных электростатических волн в общем остается вопрос о потоках частиц, переносимых этими волнами. В рамках данной проблемы в [41] рассматривались потоки частиц, возбуждаемые последовательностями солитонов: потоки ионов в ионно-акустических солитонах и потоки пылинок в ПА-солитонах. В работах [42, 43] развит новый подход к вычислению потоков частиц в ионно-акустических периодических и уединенных волнах, основанный на прямом решении нелинейных уравнений, описывающих волну. В связи с этим возникает задача вычисления потоков пылинок, возбуждаемых нелинейными периодическими ПАВ и ПА-солитонами.

В данной работе вычисляются пылевые потоки в периодических и уединенных ПАВ в рамках наиболее простой модели плазмы с пылинками, несущими фиксированный заряд, и в отсутствие трения пылинок о газ по методу, развитому в работах [42, 43].

ВЫВОД И АНАЛИЗ ДИСПЕРСИОННОГО СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПАВ

Получим дисперсионное соотношение для ПАВ при одномерной постановке задачи в рамках простой модели запыленной плазмы – модели бес-

столкновительной немагнитиченной квазинейтральной плазмы, в которой все пылинки имеют одинаковые массы и постоянные по времени электрические заряды. Электроны и ионы будем считать безынерционными и распределенными по закону Больцмана:

$$n_{e,i} = n_{0e,i} \exp\left(\pm \frac{e\phi}{k_B T_{e,i}}\right),$$

где $n_{e,i}$ – концентрации электронов и ионов, $n_{0e,i}$ – концентрации электронов и ионов в точках квазинейтральности плазмы, $T_{e,i}$ – их температуры, ϕ – электростатический потенциал, e – элементарный заряд, k_B – постоянная Больцмана, знак “плюс” используется для электронов.

Будем исходить из следующих газодинамических уравнений динамики пылевой фракции плазмы:

$$\frac{\partial n_d}{\partial t} + \frac{\partial(n_d v_d)}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_d}{\partial t} + v_d \frac{\partial v_d}{\partial z} = \frac{q_d}{m_d} \frac{\partial \phi}{\partial z} - \frac{1}{m_d n_d} \frac{\partial p_d}{\partial z}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 4\pi e(n_e - n_i + q_d n_d), \quad (3)$$

в которых q_d – средний электрический заряд пылинок; m_d – их масса; v_d , n_d , p_d – переменные скорость, концентрация и газодинамическое давление пылевой фракции плазмы.

Предположим, что пылевая фракция плазмы подчиняется уравнению состояния идеального газа $p_d = n_d k_B T_d$, и будем считать, что ее температура $T_d = \text{const}$.

Придадим плазме волновое гармоническое возмущение малой амплитуды:

$$n_d = n_{0d} + \hat{n}_d \exp[i(kz - \omega t)], \quad (4)$$

$$v_d = \hat{v}_d \exp[i(kz - \omega t)], \quad (5)$$

$$\phi = \hat{\phi} \exp[i(kz - \omega t)], \quad (6)$$

в которых малые амплитуды возмущений помечены крышечками.

Подставим (4)–(6) в уравнения (1)–(3). После линеаризации и несложных алгебраических вычислений получим дисперсионное соотношение в канонической форме

$$1 = -\frac{1}{k^2 \lambda_{De}^2} - \frac{1}{k^2 \lambda_{Di}^2} + \frac{\omega_{pd}^2}{\omega^2 - \omega_{pd}^2 \lambda_{Dd}^2 k^2}, \quad (7)$$

или в форме, разрешенной относительно частоты ω ,

$$\omega = \omega_{pd} \sqrt{\frac{k^2}{k^2 + \lambda_{De}^{-2} + \lambda_{Di}^{-2}} + \lambda_{Dd}^2 k^2}, \quad (8)$$

в которых приняты следующие обозначения:

$$\omega_{pd}^2 = \frac{4\pi q_d^2 n_{0d}}{m_d}, \quad \lambda_{De,i,d}^2 = \frac{k_B T_{e,i,d}}{4\pi e^2 n_{0e,i,d}}.$$

Отметим, что (7) отличается от дисперсионного соотношения ПАВ из [29] последним слагаемым, где был учтен стационарный поток пылинок. Из (8) можно найти линейную скорость ПАВ – скорость пылевого звука:

$$c_s = \lim_{k \rightarrow \pm 0} \frac{\omega}{k} = \pm \omega_{pd} \sqrt{\frac{\lambda_{De}^2 \lambda_{Di}^2}{\lambda_{De}^2 + \lambda_{Di}^2} + \lambda_{Dd}^2}. \quad (9)$$

График дисперсионного соотношения ПАВ (8) представлен на рис. 1. Он целиком содержится в угловом секторе, ограниченном лучами: сверху $\omega = c_s k$ и снизу $\omega = V_T k$ (V_T – тепловая скорость пылинок). Это означает, что фазовая скорость периодической ПАВ лежит в интервале $V_T < \omega/k < c_s$.

НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ ПАВ: ВЫВОД ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА САГДЕЕВА

В нелинейной теории будем исходить из тех же уравнений динамики пылевой фракции плазмы (1)–(3), что и в предыдущем разделе. Перейдем к новой переменной: $\xi = z - Vt$, где V – фазовая скорость ПАВ. Тогда уравнения в частных производных (1)–(3) перейдут в систему обыкновенных дифференциальных уравнений

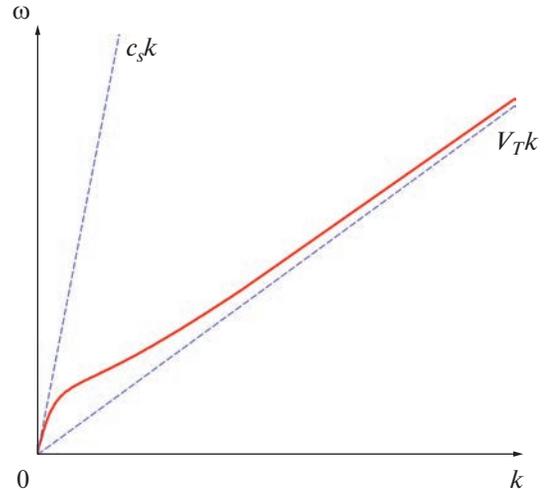


Рис. 1. График дисперсионного соотношения для ПАВ.

$$\begin{aligned}
 -V \frac{dn_d}{d\xi} + \frac{d(n_d v_d)}{d\xi} &= 0, \\
 -V \frac{dv_d}{d\xi} + v_d \frac{dv_d}{d\xi} &= \frac{q_d}{m_d} \frac{d\phi}{d\xi} - \frac{k_B T_d}{m_d n_d} \frac{dn_d}{d\xi}, \\
 \frac{d^2 \phi}{d\xi^2} &= 4\pi(en_e - en_i + q_d n_d).
 \end{aligned}$$

Эти уравнения совместно с начальными условиями $n_d(0) = n_{0d}$, $v_d(0) = 0$, $\phi(0) = 0$ образуют нелинейную задачу Коши. Проведем нормировку задачи следующим образом: ξ нормируем на λ_{Dd} , все скорости – на $\omega_{pd} \lambda_{Dd}$, все концентрации – на n_{0d} , а электростатический потенциал – на $k_B T_d / q_d$. Тогда уравнения задачи Коши примут вид

$$-V \frac{dn_d}{d\xi} + \frac{d(n_d v_d)}{d\xi} = 0, \quad (10)$$

$$-V \frac{dv_d}{d\xi} + v_d \frac{dv_d}{d\xi} = \frac{d\phi}{d\xi} - \frac{1}{n_d} \frac{dn_d}{d\xi}, \quad (11)$$

$$\frac{d^2 \phi}{d\xi^2} = -\mu \eta_i \exp(-\mu \tau_i \phi) + \mu \eta_e \exp(\mu \tau_e \phi) + n_d, \quad (12)$$

$$n_d(0) = 1, \quad v_d(0) = 0, \quad \phi(0) = 0, \quad (13)$$

где $\mu = e/q_d$, $\eta_{e,i} = n_{0e,i}/n_{0d}$, $\tau_{e,i} = T_d/T_{e,i}$. Проинтегрируем уравнения (10) и (11) с учетом (13) и получим после этого зависимость $n_d(\phi)$:

$$n_d(\phi) = \sqrt{\frac{V^2}{W_j(\Theta)}}, \quad (14)$$

где

$$\Theta = -V^2 \exp[-2\phi - V^2]$$

и $W_j(\Theta)$ – основная при $j = 0$ и отрицательная при $j = -1$ действительные ветви W -функции Ламберта [44, 45]. Далее подставим (14) в уравнение Пуассона (12), домножим его на $d\phi/d\xi$, а затем проинтегрируем. Тогда получим

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\phi}{d\xi} \right)^2 = C - U_S(\phi),$$

где C – постоянная интегрирования, $U_S(\phi)$ – псевдопотенциал Сагдеева, имеющий следующий вид:

$$\begin{aligned}
 U_S(\phi) = \frac{\eta_i}{\tau_i} \exp(-\mu \tau_i \phi) + \frac{\eta_e}{\tau_e} \exp(\mu \tau_e \phi) - \\
 - [W_j(\Theta) - 1] \frac{V}{\sqrt{W_j(\Theta)}},
 \end{aligned} \quad (15)$$

в котором постоянную интегрирования удобно выбирать из условия $U_S(0) = 0$, а из двух ветвей W -функции Ламберта следует выбрать ту, для ко-

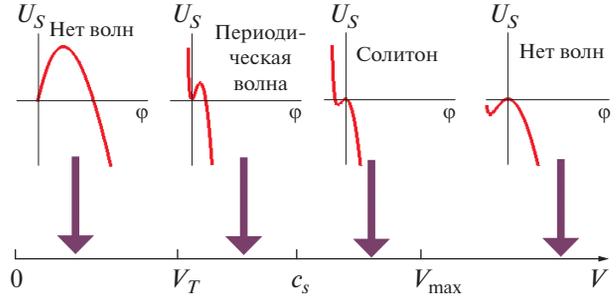


Рис. 2. Зависимости псевдопотенциала (15) от ϕ на разных участках значений фазовой скорости ПАВ.

торой зависимость (14) проходит через точку квазинейтральности плазмы, т.е. через точку $n_d(\phi = 0) = 1$ (подробнее см. [46, 47]). Анализ показал, что для $V > V_T$ следует выбирать отрицательную ветвь $W_{-1}(\Theta)$, а для $V < V_T$ – основную ветвь $W_0(\Theta)$. Отметим, что (15) отличается от псевдопотенциала нелинейных ПАВ из [44] последним слагаемым, где учтен стационарный поток пылинок.

Качественный вид зависимости псевдопотенциала (15) от ϕ при различных значениях скорости волны V показан на рис. 2. Ось скоростей волны разбивается на четыре участка, на каждом из которых поведение $U_S(\phi)$ отличается от поведения на других участках. В интервале $(0, V_T)$ псевдопотенциал имеет максимум, но не имеет минимумов. Следовательно, никакие стационарные волны с фазовыми скоростями из этого интервала невозможны. На участке (V_T, c_s) псевдопотенциал имеет минимум в начале координат, он отвечает дозвуковой периодической ПАВ.

Для сверхзвукового участка $V > c_s$ у псевдопотенциала имеются максимум в начале координат и минимум при отрицательных значениях ϕ . Казалось бы, этому минимуму должны также соответствовать периодические ПАВ. Однако в таких ПАВ потенциал ϕ должен бы быть одного знака. Но это невозможно в силу нарушения условия квазинейтральности невозмущенной плазмы. Для сверхзвукового участка возможен лишь солитон, возникающий в максимуме псевдопотенциала. Аналогичный анализ псевдопотенциала проведен в [49] для ионно-акустических волн в запыленной плазме.

При очень больших V крайняя левая точка псевдопотенциала может находиться ниже горизонтальной оси координат. Здесь невозможны ни периодические ПАВ, ни солитоны. В итоге сверхзвуковой участок разделяется на два значения $V = V_{\max}$, при котором крайняя левая точка псевдопотенциала лежит на горизонтальной оси ко-

ординат. Значение V_{\max} определяет максимально возможную скорость солитона, а решение исходных уравнений – экстремальный солитон (подробнее см. в [49]).

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРОФИЛЕЙ НЕЛИНЕЙНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПАВ И СОЛИТОНОВ

Вычисление профилей волн и пылевых потоков в периодических и уединенных ПАВ осуществлялось по методу, описанному в [42, 43]. Сначала численно решалось уравнение Пуассона (12). Использовался метод Рунге–Кутты. Для этого задавались два начальных условия:

$$\varphi(\xi)|_{\xi=0} = 0, \quad \left. \frac{d\varphi(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=0} = E,$$

где E имеет размерность напряженности возмущающего плазму электрического поля и однозначно характеризует энергию начального возмущения. Однако следует отметить, что амплитуда периодической ПАВ зависит от начального возмущения E для каждого конкретного значения скорости волны V , в то время как амплитуда ПА-солитона, наоборот, не зависит от E и определяется только скоростью V . Поэтому при вычислении профилей ПА-солитона рекомендуется задавать начальное возмущение малым, а для периодической ПАВ это ограничение несущественно.

В результате численного решения уравнения Пуассона определялись профили электростатического потенциала $\varphi(\xi)$. После этого вычислялись профили концентрации пылинок $n_d(\xi)$ по

(14), затем – профили скорости пылинок в волне по формуле

$$v_d = V \left(\frac{n_{0d}}{n_d} - 1 \right),$$

которая следует из уравнения непрерывности. Следующим шагом находились профили пылевых потоков в волне $\Gamma(\xi) = n_d(\xi)v_d(\xi)$. Полученные партитуры профилей периодической ПАВ и ПА-солитона представлены на рис. 3 и 4 соответственно, на которых показаны сверху вниз зависи-

мости $\varphi(\xi)$, $n_d(\xi)$, $v_d(\xi)$ и $\Gamma(\xi)$. Здесь $\tilde{\varphi} = \frac{q_d \varphi}{k_B T_d}$, $\tilde{n}_d = \frac{n_d}{n_{0d}}$, $\tilde{v}_d = \frac{v_d}{\omega_{pd} \lambda_{Dd}}$, $\tilde{\Gamma} = \frac{\Gamma}{n_{0d} \omega_{pd} \lambda_{Dd}}$, $\tilde{\xi} = \frac{\xi}{\lambda_{Dd}}$.

ВЫЧИСЛЕНИЕ УСРЕДНЕННЫХ ПЫЛЕВЫХ ПОТОКОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ПАВ И В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПА-СОЛИТОНОВ

Поток в периодической ПАВ является знакопеременным. Следовательно, для понимания направления переноса пылинок в волне необходимо усреднение потока за период колебаний. На рис. 5 показана зависимость среднего потока пы-

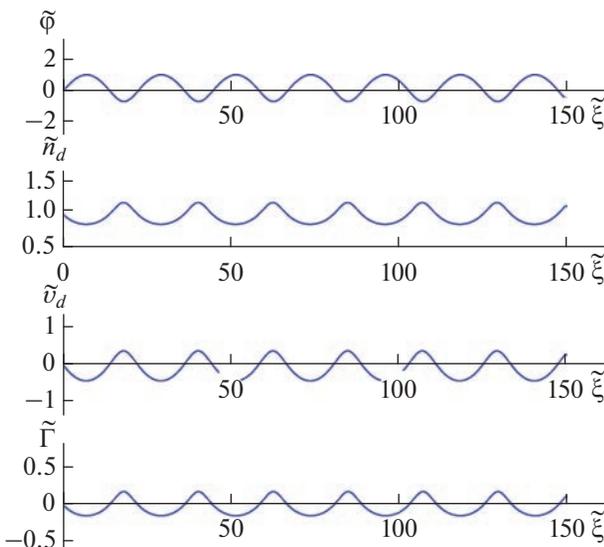


Рис. 3. Профили нормированных физических величин в периодической ПАВ для набора параметров $\mu = 0.5$, $\tau_i = 0.1$, $\tau_e = 0.001$, $\eta_e = 2$, $\eta_i = 4$, $V = 2.5$.

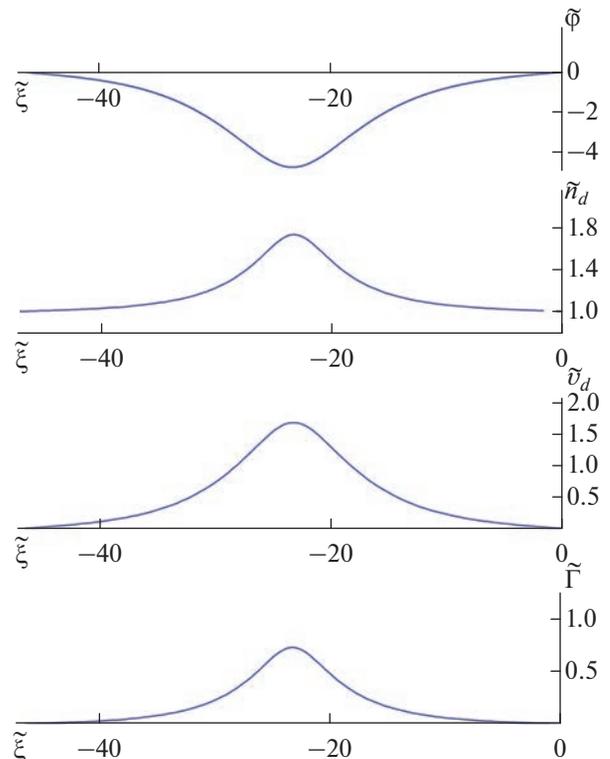


Рис. 4. Профили нормированных физических величин в ПА-солитоне для набора параметров $\mu = 0.5$, $\tau_i = 0.1$, $\tau_e = 0.001$, $\eta_e = 2$, $\eta_i = 4$, $V = 4$.

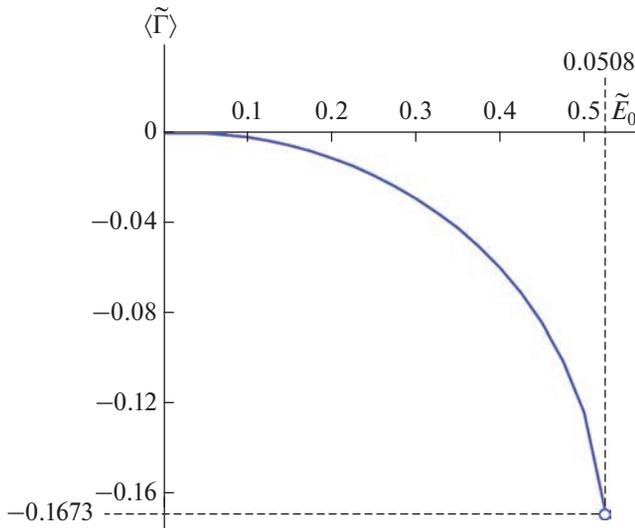


Рис. 5. Нормированная зависимость среднего пылевого потока в периодической ПАВ от напряженности возмущающего поля.

линок в периодической ПАВ от амплитуды электрического поля в волне E . Здесь

$$\langle \tilde{\Gamma} \rangle = \frac{\langle \Gamma \rangle}{n_{0d} \omega_{pd} \lambda_{Dd}}, \quad \tilde{E}_0 = \frac{q_d \lambda_{Dd}}{k_B T_d} \left. \frac{d\phi}{d\xi} \right|_{\xi=0}.$$

Поток отрицателен при всех значениях E . Это означает, что пылинки будут двигаться против направления распространения ПАВ. Отметим, что в полученном результате усматривается некоторая аналогия с обратными ПАВ [29]: в пылевой

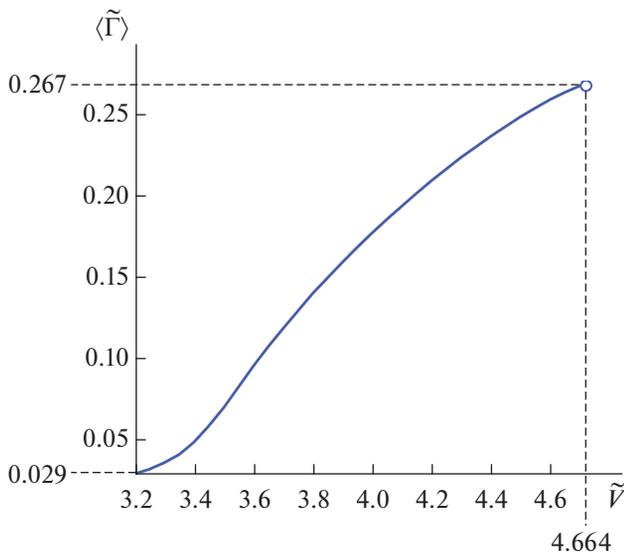


Рис. 6. Нормированная зависимость среднего пылевого потока в ПА-солитоне от фазовой скорости волны.

плазме, имеющей однонаправленный поток пылинок, возникают обратные волны, в которых групповая скорость направлена навстречу фазовой скорости.

Поток пылинок в ПА-солитонах для всех значений переменной ξ направлен в положительную сторону. Следовательно, последовательные солитоны захватывают пылинки в направлении своего движения. На рис. 6 представлена зависимость среднего потока пылинок в периодической последовательности ПА-солитонов от скорости самих солитонов $\tilde{V} = \frac{V}{\omega_{pd} \lambda_{Dd}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена линейная теория гармонических ПАВ в пылевой плазме. В рамках этой теории установлен закон дисперсии ПАВ (8) и выведена формула для линейной скорости ПАВ – скорости пылевого звука (9).

Была разработана нелинейная теория ПАВ, в рамках которой получена формула для псевдопотенциала Сагдеева (15). Ее анализ показал существование дозвуковых периодических ПАВ и сверхзвуковых ПА-солитонов. Построены графики профилей физических величин (партитуры) этих форм волны.

Вычислены средние потоки пылинок в периодической ПАВ и в последовательности ПА-солитонов. Найдено, что поток пылинок в периодической ПАВ направлен против ее фазовой скорости и, наоборот, поток пылинок переносится солитонами в направлении своего движения.

Рассматривалась наиболее простая модель нелинейных ПАВ, в которой пылинки с постоянным зарядом и отсутствует трение их о газ. В дальнейшем модели ПАВ можно совершенствовать, рассматривая различные усложняющие факторы и их влияние на потоки пылинок. Например, в пылевой плазме, возникающей в плотных газах, учет трения может оказаться существенным. Его можно реализовать добавлением соответствующего слагаемого в уравнение движения (2), как это сделано, например, в [50, 51].

Кратко рассмотрим, к каким выводам может привести учет трения пылинок о газ. Согласно [51], трение приводит к возникновению мнимого члена в дисперсионном соотношении ПАВ, что свидетельствует о затухании волн. В целом система уравнений (1)–(3) становится неконсервативной, поэтому псевдопотенциал Сагдеева записать нельзя. Численный расчет профилей ПАВ и потоков пылинок может привести к обнаружению их затухания с декрементом, определяемым мнимым членом дисперсионного соотношения.

Работа Китаева И.Н. была поддержана фондом развития теоретической физики и математики “Базис” (грант “PhD-Student” № 19-1-5-58-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rao N.N., Shukla P.K., Yu M.Y. Dust-Acoustic Waves in Dusty Plasmas // Planet. Space Sci. 1990. V. 38. № 4. P. 543.
2. Barkan A., Merlino R.L., D'Angelo N. Laboratory Observation of the Dust-Acoustic Wave Mode // Phys. Plasmas. 1995. V. 2. № 10. P. 3563.
3. Prabhakara H.R., Tanna V.L. Trapping of Dust and Dust Acoustic Waves in Laboratory Plasmas // Phys. Plasmas. 1996. V. 3. № 8. P. 3176.
4. Pramanik J., Veerasha B.M., Prasad G., Sen A., Kaw P.K. Experimental Observation of Dust-Acoustic Wave Turbulence // Phys. Lett. A. 2003. V. 312. № 1–2. P. 84.
5. Kim S.-H., Heinrich J.R., Merlino R.L. Diffraction of Dust Acoustic Waves by a Circular Cylinder // Phys. Plasmas. 2008. V. 15. № 9. P. 090701.
6. Yaroshenko V.V., Annaratone B.M., Khrapak S.A., Thomas H.M., Morfill G.E., Fortov V.E., Lipaev A.M., Molotkov V.I., Petrov O.F., Ivanov A.I., Turin M.V. Electrostatic Modes in Collisional Complex Plasmas under Microgravity Conditions // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. № 6. P. 066401.
7. Kumar K., Bandyopadhyay P., Singh S., Arora G., Sen A. Reflection of a Dust Acoustic Solitary Wave in a Dusty Plasma // Phys. Plasmas. 2021. V. 28. № 10. P. 1030701.
8. Schwabe M., Zhdanov S.K., Thomas H.M., Ivlev A.V., Rubin-Zuzic M., Morfill G.E., Molotkov V.I., Lipaev A.M., Fortov V.E., Reiter T. Nonlinear Waves Externally Excited in a Complex Plasma under Microgravity Conditions // New J. Phys. 2008. V. 10. № 3. P. 033037.
9. Pieper J.B., Goree J. Dispersion of Plasma Dust Acoustic Waves in the Strong-Coupling Regime // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 15. P. 3137.
10. Thompson C., Barkan A., D'Angelo N., Merlino R.L. Dust Acoustic Waves in a Direct Current Glow Discharge // Phys. Plasmas. 1997. V. 4. № 7. P. 2331.
11. Williams J.D., Snipes E.K. Measurements of the Dust Temperature in the Dispersion Relation of the Dust Acoustic Wave // IEEE Trans. Plasma Sci. 2010. V. 38. № 4. P. 847.
12. Saitou Y. Fluid Dispersion Relation of Dust Acoustic Wave with Ion Flow // Phys. Plasmas. 2021. V. 28. № 7. P. 073703.
13. Shukla P.K., Mamun A.A. Solitons, Shocks, and Vortices in Dusty Plasmas // New J. Phys. 2003. V. 5. № 1. P. 17.
14. Shukla P.K., Eliasson B. Fundamentals of Dust-Plasma Interactions // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. № 1. P. 25.
15. Merlino R.L., Heinrich J.R., Kim S.-H., Meyer J.K. Dusty Plasmas: Experiments on Nonlinear Dust Acoustic Waves, Shocks and Structures // Plasma Phys. Control. Fusion. 2012. V. 54. № 12. P. 124014.
16. Thomas Jr.E. Measurements of Spatially Growing Dust Acoustic Waves in a DC Glow Discharge Plasma // Phys. Plasmas. 2006. V. 13. № 4. P. 042107.
17. Yadav L.L., Sayal V.K. Obliquely Propagating Cnoidal Waves in a Magnetized Dusty Plasma with Variable Dust Charge // Phys. Plasmas. 2009. V. 16. № 11. P. 113703.
18. Heinrich J., Kim S.-H., Merlino R.L. Laboratory Observations of Self-Excited Dust Acoustic Shocks // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. № 11. P. 115002.
19. Sarma S.K., Boruah A., Nakamura Y., Bailung H. Observation of Dust Acoustic Shock Wave in a Strongly Coupled Dusty Plasma // Phys. Plasmas. 2016. V. 23. № 5. P. 053702.
20. Naeem I., Ehsan Z., Mirza A.M., Murtaza G. Shocklets in the Comet Halley Plasma // Phys. Plasmas. 2020. V. 27. P. 043703.
21. Verheest F. Nonlinear Dust-Acoustic Waves in Multi-species Dusty Plasmas // Planet. Space Sci. 1992. V. 40. № 1. P. 1.
22. Khaled M.A.H., Shukri M.A., Hager Y.A.A. Dust Acoustic Solitons in an Opposite Polarity Dusty Plasma in the Presence of Generalized Polarization Force // Phys. Plasmas. 2019. V. 26. № 10. P. 103703.
23. Hellberg M.A., Baluku T.K., Verheest F., Kourakis I. Dust-Acoustic Supersolitons in a Three-Species Dusty Plasma with Kappa Distributions // J. Plasma Phys. 2013. V. 79. № 6. P. 1039.
24. Moslem W.M., Sabry R., El-Labany S.K., Shukla P.K. Dust-Acoustic Rogue Waves in a Nonextensive Plasma // Phys. Rev. E. 2011. V. 84. № 6. P. 066402.
25. Selim M.M., Abdelwahed H.G., El-Attafi M.A. Nonlinear Dust Acoustic Rogue Waves in a Two Temperature Charged Dusty Grains Plasma // Astrophys. Space Sci. 2015. V. 359. № 1. P. 25.
26. Rajib T.I., Tamanna N.K., Chowdhury N.A., Mannan A., Sultana S., Mamun A.A. Dust-Ion-Acoustic Rogue Waves in Presence of Non-Extensive Non-Thermal Electrons // Phys. Plasmas. 2019. V. 26. № 12. P. 123701.
27. Singh K., Saini N.S. The Evolution of Rogue Wave Triplets and Super Rogue Waves in Superthermal Polarized Space Dusty Plasma // Phys. Plasmas. 2019. V. 26. № 11. P. 113702.
28. Dubinov A.E., Kitayev I.N. Backwards Dust-Acoustic Waves // Phys. Plasmas. 2016. V. 23. № 10. P. 104503.
29. Dubinov A.E., Kitayev I.N. Nonlinear Periodic Backward Dust Acoustic Waves // Planet. Space Sci. 2021. V. 195. № 1. P. 105142.
30. Xue J.-K. Cylindrical Dust Acoustic Waves with Transverse Perturbation // Phys. Plasmas. 2003. V. 10. № 8. P. 3430.
31. Annou K. Effects of Spherical Geometry and Two Temperature Electrons on Dust Acoustic Waves // Astrophys. Space Sci. 2014. V. 350. № 1. P. 211.
32. Dev A.N., Sarma J., Deka M.K. Dust Acoustic Shock Waves in Arbitrarily Charged Dusty Plasma with Low and High Temperature Non-Thermal Ions // Canadian J. Phys. 2015. V. 93. № 10. P. 1030.
33. El-Taibany W.F., El-Siragy N.M., Behery E.E., Elbendary A.A., Taha R.M. The Effects of Variable Dust Size and Charge on Dust Acoustic Waves Propagating in a Hybrid Cairns-Tsallis Complex Plasma // Indian J. Phys. 2018. V. 92. № 5. P. 661.
34. Lazar M., Kourakis I., Poedts S., Fichtner H. On the Effects of Suprathermal Populations in Dusty Plasmas: the Case of Dust-Ion-Acoustic Waves // Planet. Space Sci. 2018. V. 156. № 1. P. 130.
35. Ouazene M., Amour R. Dust Acoustic Solitons in a Dusty Plasma with Cairns-Gurevich Distributed Ions // Astrophys. Space Sci. 2019. V. 364. № 1. P. 20.
36. Merlino R.L. 25 Years of Dust Acoustic Waves // J. Plasma Phys. 2014. V. 80. № 6. P. 773.
37. El-Labany S.K., Moslem W.M., Safy F.M. Effects of Two-Temperature Ion, Magnetic Field, and Higher-Order Nonlinearity on the Existence and Stability of

- Dust-Acoustic Solitary Waves in Saturn's F Ring // *Phys. Plasmas*. 2006. V. 13. № 8. P. 082903.
38. *Kopnin S.I., Popel S.I., Yu M.Y.* Phenomena Associated with Complex (Dusty) Plasmas in the Ionosphere During High-Speed Meteor Showers // *Phys. Plasmas*. 2009. V. 16. № 6. P. 063705.
39. *Scales W.A., Mahmoudian A.* Charged Dust Phenomena in the Near-Earth Space Environment // *Rep. Prog. Phys.* 2016. V. 79. № 10. P. 106902.
40. *Tribeche M., Bacha M.* Dust-Acoustic Shock Waves in a Charge Varying Electronegative Magnetized Dusty Plasma with Nonthermal Ions: Application to Halley Comet Plasma // *Phys. Plasmas*. 2013. V. 20. № 10. P. 103704.
41. *Трухачев Ф.М., Васильев М.М., Петров О.Ф.* Солитонные токи // *ТВТ*. 2020. Т. 58. № 4. С. 563.
42. *Dubinov A.E., Kitayev I.N., Kolotkov D.Y.* The Separation of Ions and Fluxes in Nonlinear Ion-Acoustic Waves // *Phys. Plasmas*. 2021. V. 28. № 8. P. 083702.
43. *Dubinov A.E., Lebedeva X.I.* Ambiplasma Separation into Matter and Antimatter by a Train of Baryon-Acoustic Solitons in the Problem of the Baryon Asymmetry of the Universe // *Chaos, Solitons & Fractals*. 2021. V. 152. № 1. P. 111391.
44. *Дубинова И.Д.* Применение W -функции Ламберта в математических задачах физики плазмы // *Физика плазмы*. 2004. Т. 30. № 10. С. 937.
45. *Dubinov A.E., Dubinova I.D.* How Can One Solve Exactly Some Problems in Plasma Theory // *J. Plasma Phys.* 2005. V. 71. № 5. P. 715.
46. *Гордиенко В.А., Дубинова И.Д., Дубинов А.Е.* Нелинейная теория стационарных уединенных волн большой амплитуды в симметричных немагнитизированных e^-e^+ -плазме и $C_{60}^-C_{60}^+$ -плазме // *Физика плазмы*. 2006. Т. 32. № 11. С. 987.
47. *Dubinov A.E.* Mathematical Tricks for Pseudopotentials in the Theories of Nonlinear Waves in Plasmas // *Phys. Plasmas*. 2022. V. 29. № 2. P. 020901.
48. *Дубинов А.Е., Колотков Д.Ю., Сазонкин М.А.* Нелинейная теория ионно-звуковых волн в запыленной электрон-позитрон-ионной плазме // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. № 5. С. 7.
49. *Дубинов А.Е., Суслова О.В.* Возможны ли гиперзвуковые электростатические солитоны? Оценка предельных чисел Маха ионно-звуковых солитонов в теплой плазме // *ЖЭТФ*. 2020. Т. 158. № 5(11). С. 968.
50. *Fortov V.E., Khrapak A.G., Khrapak S.A., Molotkov V.I., Nefedov A.P., Petrov O.F., Torchinsky V.M.* Mechanism of Dust-Acoustic Instability in a Direct Current Glow Discharge Plasma // *Phys. Plasmas*. 2000. V. 7. № 5. P. 1374.
51. *Trukhachev F.M., Vasiliev M.M., Petrov O.F., Vasilieva E.V.* Dust-Acoustic Soliton Breaking and the Associated Acceleration of Charged Particles // *Phys. Rev. E*. 2019. V. 100. P. 063202.

УДК 536.245

ДИНАМИКА ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ НАГРЕТОЙ ИМПУЛЬСНЫМ СИЛЬНОТОЧНЫМ РАЗРЯДОМ ОБЛАСТИ КАНАЛА

© 2023 г. И. А. Знаменская*, Е. Ю. Коротева, Е. А. Карнозова**, Т. А. Кули-Заде

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия***E-mail: znamen@phys.msu.ru****E-mail: karnozova.ea16@physics.msu.ru*

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Исследовалась динамика тепловых полей диэлектрических поверхностей, нагретых в результате инициирования импульсного сильноточного поверхностного разряда (плазменного листа). Генерация импульсного поверхностного разряда, скользящего по поверхности диэлектрика, происходила на верхней (плоской) и нижней (с уступом) стенках разрядной камеры с кварцевыми окнами. Получены последовательные изображения оптического (наносекундный диапазон) и инфракрасного (миллисекундный диапазон) излучений вблизи диэлектрической вставки в форме прямоугольного параллелепипеда размером $6 \times 2 \times 48 \text{ мм}^3$. С помощью покадровой съемки в инфракрасном диапазоне зарегистрирована при давлениях от 65 до 290 Торр эволюция теплового излучения поверхностей во времени. Показано, что время остывания нагретой плазмой области, локализованной вблизи диэлектрической вставки, может длиться до 30 мс и существенно превышает время остывания плоской верхней стенки, нагретой достаточно однородно распределенным по поверхности диэлектрика разрядом.

DOI: 10.31857/S0040364423010052

ВВЕДЕНИЕ

Перспективной областью применения разрядов различных типов (плазменных актуаторов) является управление высокоскоростными потоками как в камерах сгорания летательных аппаратов, так и на обтекаемых поверхностях [1].

В работах [2, 3] продемонстрирована возможность импульсно-периодического инициирования протяженного искрового разряда на поверхности аэродинамического тела, обтекаемого потоком воздуха, с частотой порядка кГц и энергией импульса порядка десятка мДж. Показано, что одиночный сильноточный разряд на поверхности аэродинамического тела влияет на картину обтекания в течение пролетного времени, а при периодическом повторении процесса инициирования разряда может в стационарном случае изменить параметры внешнего обтекания, включая сверхзвуковое. В работе [4] продемонстрирована эффективность плазменного актуатора на основе микродиэлектрического барьерного разряда (DBDPA) как перспективной системы управления отрывными течениями. Для исследования индуцированного разрядом потока использованы регистрация свечения разряда, инфракрасная (ИК) термография, цифровое трассирование (PIV). В статье [5] исследованы три механизма нагрева, в том числе электронный нагрев газа из-за неупругих столкновений, ионная бомбардировка диэлектрической поверх-

ности и нагрев диэлектрической стенки переменным во времени электрическим полем. Показано, что основным механизмом нагрева диэлектрического материала и потока является нагрев ионным потоком. В работе [6] показано, что существует возможность влияния емкостного высокочастотного (ВЧ) разряда на характеристики ближнего следа за круговым цилиндром при скоростях потока до 100 м/с. По спектру оценены вращательная T_R и колебательная T_V температуры газа в разрядной плазме. Измеренные температуры составили соответственно $T_R \sim 1500 \text{ К}$ и $T_V \sim 3500 \text{ К}$. Средняя скорость нагрева газа в ВЧ-плазме превышала 30 К/мкс при мощности импульсного разряда 500 Вт и напряжении 20 кВ. В работе [7] вращательная температура плазмы, полученная с помощью оптической эмиссионной спектроскопии, оказалась близка к температуре, измеренной с помощью ИК-термографии. Это означает, что температура газа в разряде может быть приближенно представлена вращательной температурой. В работе [8] проведено измерение оптическим методом распределений температуры в потоке ионизованного газа, индуцированном ВЧ-барьерным разрядом. Взаимодействие с набегающим потоком приводило к тому, что максимум распределения осредненной температуры наблюдался в окрестности игольчатых электродов. Таким образом, несмотря на большое количество работ, метод ИК-термографии ранее

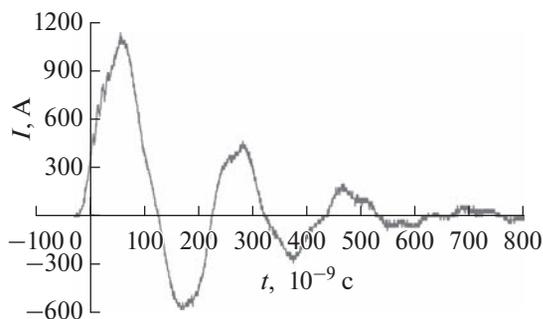


Рис. 1. Осциллограмма тока поверхностного разряда, инициируемого при начальном давлении 21 Торр в покоящемся воздухе.

применялся в основном к исследованию теплового воздействия разряда в стационарном или высокочастотном режиме.

На стенде физического факультета МГУ УТРО-3 скользящий субмикросекундный распределенный поверхностный разряд (плазменный лист) инициировался на стенках разрядной камеры прямоугольного сечения. Целью работы является исследование динамики ИК-излучения канала и видимого излучения плазмы при инициировании разряда в случае плоской стенки канала и в случае профиля с диэлектрическим уступом, а также сравнение с временами воздействия ударно-волнового течения, инициированного разрядом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для создания плазменного листа — системы разрядов, скользящих по поверхности диэлектрика, используется специальная система электродов [9], изготовленная из двухстороннего фольгированного стеклотекстолита толщиной 1 мм. При приложении к электроду высоковольтного импульса напряжения на поверхности диэлектрика возникает ток смещения, который определяется величиной напряжения, крутизной его нарастания и переменной емкостью между поверхностным разрядом и вторым электродом, покрывающим противоположную сторону диэлектрика. Импульс напряжения с крутизной нарастания 10^{11} – 10^{12} В/с инициирует развитие скользящего разряда наносекундной длительности. При напряжении выше пробойного для данного разрядного промежутка вдоль поверхности диэлектрика формируется система параллельных каналов скользящего разряда. Скорость развития каналов составляет $\sim 10^6$ м/с [10].

На электроды подавалось импульсное напряжение 24–30 кВ. Ток разряда, регистрируемый низкоиндуктивным шунтом специальной конструкции с полосой пропускания 1 ГГц, достигал 1–2 кА за 30 нс. Характерный вид осциллограммы

тока поверхностного разряда представлен на рис. 1. С точки зрения характерных газодинамических времен энерговыделение в газ при инициировании плазменных листов происходит мгновенно. Плазменный лист позволяет создавать в покоящемся газе, в ламинарном, а также и в турбулентном пограничном слое область локального приповерхностного импульсного энерговыклада субмиллиметровой толщины [11]. Энергия, вводимая в газ, сравнима с энтальпией газа в трансзвуковом и сверхзвуковом потоке. Такой уровень энерговыклада позволяет, в частности, воздействовать на ударную волну, распространяющуюся вблизи поверхности [12], создавать неравновесные приповерхностные зоны пониженной плотности, в частотном режиме — сдвигать замыкающий скачок при трансзвуковом обтекании профиля и менять картину обтекания [13]. Воздействие на поток таким разрядом оказывается преимущественно за счет нелинейных ударно-волновых эффектов: ударные волны, распространяющиеся от приповерхностного слоя короткоживущей плазмы, взаимодействуют со структурами потока вблизи поверхности.

В ходе экспериментов два плазменных листа были инициированы на верхней и нижней стенках рабочей камеры сечением 24×48 мм². Каждый плазменный лист инициировался между парой медных электродов, размер одного плазменного листа составлял 100×30 мм², расстояние между ними — 24 мм. Поверхностные разряды были подключены через блок запуска к конденсатору, заряженному до напряжения 25 кВ [9]. Формы сигналов тока разряда, показанные на рис. 1, были записаны с использованием шунта, соединенного с осциллографом Tektronix TPS 2014 с полосой пропускания 100 МГц. Ток разряда составляет 800–1200 А и уменьшается с увеличением плотности газа в соответствии с увеличением сопротивления разрядного промежутка. Это связано с тем, что с увеличением плотности приведенное электрическое поле E/N уменьшается, что приводит к снижению скорости ионизации и увеличению времени, необходимого для достижения требуемой концентрации электронов. Для исследования влияния профилированного участка на распределение энерговыклада на нижней стенке канала между кварцевыми окнами камеры была установлена вставка из полиамида 4 размером $6 \times 2 \times 48$ мм³ (рис. 2). Было показано [14], что наличие выступа существенно искажает изначально однородное распределение плазмы разряда вдоль диэлектрической поверхности. По динамике индуцированного разрядом сложного высокоскоростного потока с использованием теневой визуализации (рис. 2а) и численного моделирования количественно проанализированы энергетические характеристики локализованного разряда. Явление вытеснения свечения импульсного разряда в сто-

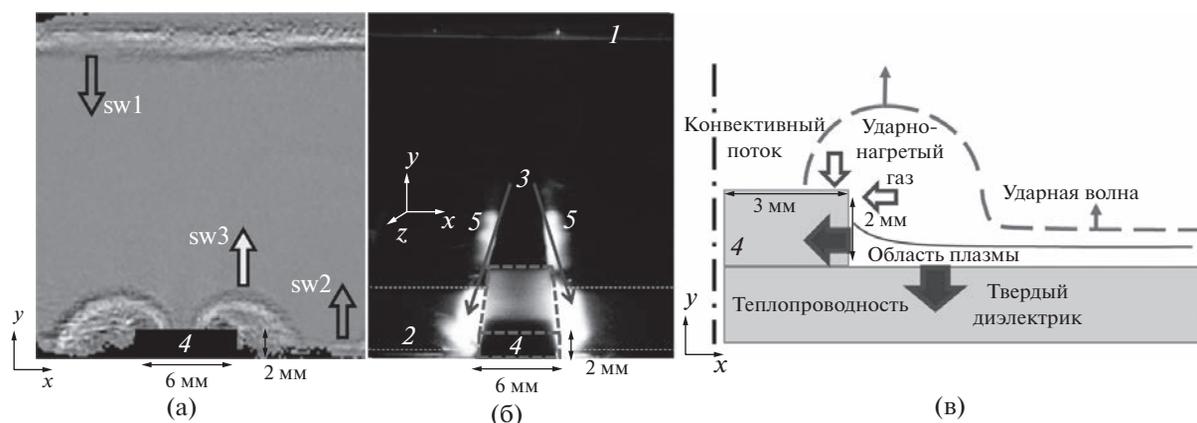


Рис. 2. Поверхностный разряд при начальном давлении 75 Торр: (а) – кадр теневой съемки спустя 6 мкс после импульсного разряда; (б) – интегральный снимок свечения; (в) – схема процесса; стрелками указаны: плоские ударные волны $sw1$ – вниз от верхнего 1 и $sw2$ – вверх от нижнего 2 плазменных листов; $sw3$ – квазицилиндрическая ударная волна от области интенсивного свечения 3, огибающая диэлектрическое препятствие 4; 5 – отражение в стекле области 3.

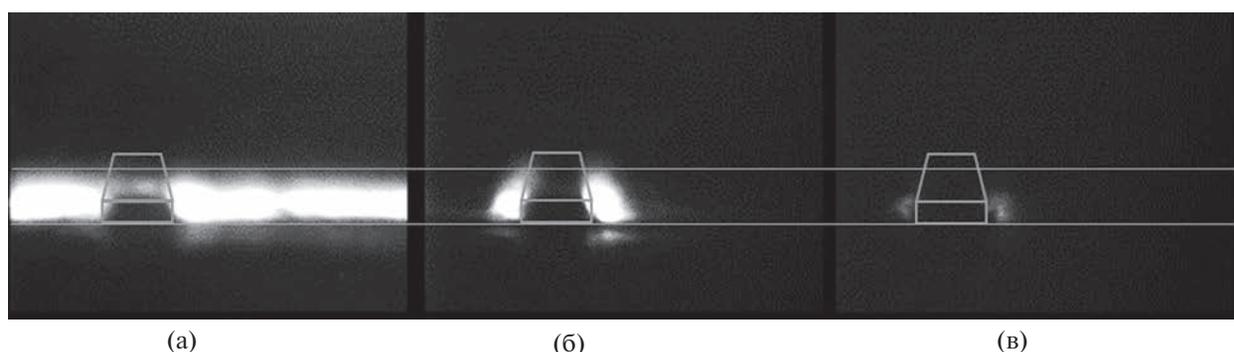


Рис. 3. Покадровые изображения свечения плазмы разряда в оптическом диапазоне (экспозиция – 100 нс) при начальном давлении 123 Торр, зарегистрированные в различные моменты времени: (а) – 0 нс, (б) – 200, (в) – 800.

рону выступа связано с мгновенным перераспределением энергии разряда, которая быстро термализуется в области выступа. Импульсный разряд инициирует сложную конфигурацию ударной волны: изогнутые ударные волны (рис. 2а), распространяющиеся снизу из области интенсивного свечения 3 вблизи выступа (рис. 2б). Показано, что концентрация быстро термализованной энергии разряда вблизи выступа увеличивается в 5–7 раз [14].

С целью анализа времени теплового воздействия разряда на поверхности стенок канала исследована динамика тепловых полей диэлектрических поверхностей, нагретых в результате инициирования плазмы разряда, и проведено сравнение со временем оптического свечения и временем ударно-волнового воздействия на среду. Регистрировались данные по эволюции свечения плазмы поверхностного разряда в оптическом диапазоне (камера Бифо КО11 – девятикадровая съемка, экспозиция – 100 нс, время между кадрами – 100 нс) и тепловых полей (тепловизионная съемка) после разряда. На цифровые фотоаппараты Nikon D50 и Canon

EOS 500D регистрировались интегральные изображения свечения разряда с двух ракурсов. Полученные покадровые изображения оптического свечения (рис. 3) показывают, что в первые 50–100 нс оптическое излучение нижнего плазменного листа практически однородно, кроме непосредственно области препятствия длиной 6 мм. Длительность тока разряда, инициируемого при начальном давлении $P \sim 90$ –125 Торр, составляет порядка 300–500 нс (по осциллограммам тока). К этому времени на покадровых снимках наблюдается усиление интенсивности свечения нижнего плазменного листа в области диэлектрической вставки. После завершения тока разряда (спустя 300 нс) данное усиленное свечение плазмы релаксирует за время порядка 700–1500 нс. Теневая съемка послеразрядного потока (рис. 2а) показала [14], что время ударно-волнового воздействия на среду в канале ограничено 20–25 мкс.

Согласно оценкам, полученным для близких режимов инициирования плазменных листов [11], температура плазмы в области в среднем может повыситься в режиме сверхбыстрого нагрева до 1000 К

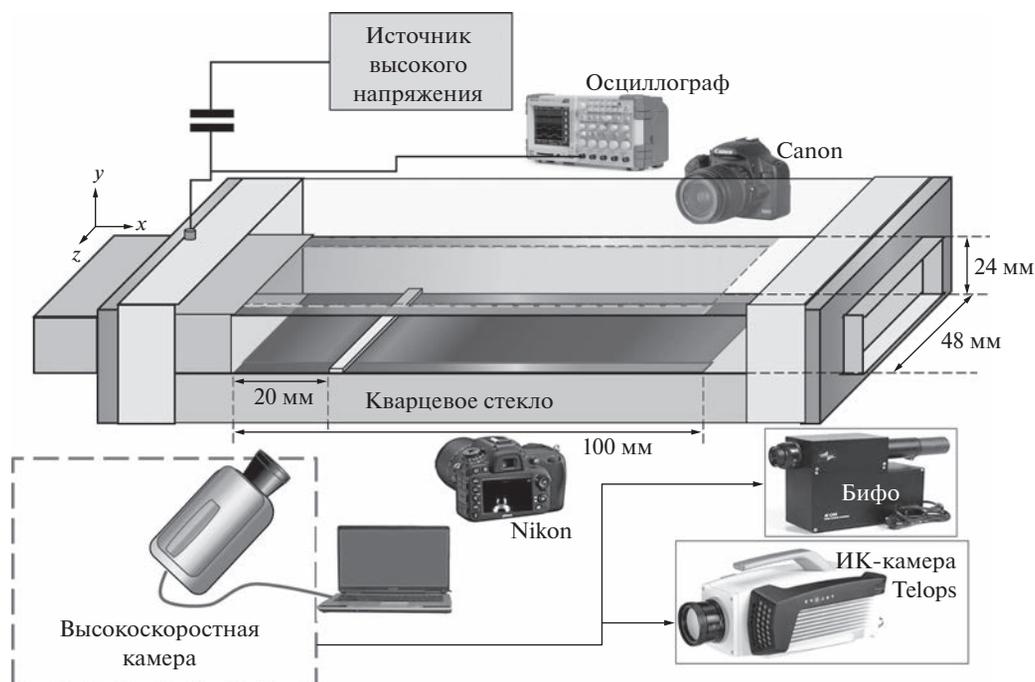


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: разрядная камера и регистрационная аппаратура.

за 1–2 мкс. При инициировании разряда происходит импульсный нагрев стенок канала и поверхности выступа. Повышаются температура нижней стенки за счет контакта с плазмой и температура выступа как за счет теплообмена с плазмой (боковые поверхности), так и за счет нагрева горячим спутным потоком за огибающей уступ ударной волной, движущейся вверх (боковые и верхняя поверхности – рис. 2в).

Для анализа динамики нагрева и остывания поверхностей канала при инициировании на них скользящих разрядов использован тепловизор Telops Fast M200, который покрывает спектральный диапазон от 1.5 до 5.1 мкм. Ось наблюдения тепловизора устанавливалась вдоль вставки под углом 10° – 12° к поверхности горизонтальной стенки (рис. 4). Использовался ре-

жим скоростной съемки с экспозицией 1000 и 400 мкс и частотой съемки от 500 до 1417 кадр/с. Съемка велась через кварцевые окна камеры толщиной 15 мм, обладающие высоким коэффициентом пропускания инфракрасного излучения в рабочем диапазоне тепловизора.

Момент инициирования импульсного тока плазмы разряда был выбран как начало отсчета времени ($t = 0$) при покадровой регистрации теплового излучения через окна разрядной камеры. Интенсивность теплового излучения регистрировалась на последовательных изображениях, полученных при инициировании поверхностного разряда на верхней и нижней стенках (рис. 5). Регистрируемая ИК-камерой интенсивность на последовательных кадрах отражает динамику тепловых процессов на поверхности существенно позже иници-

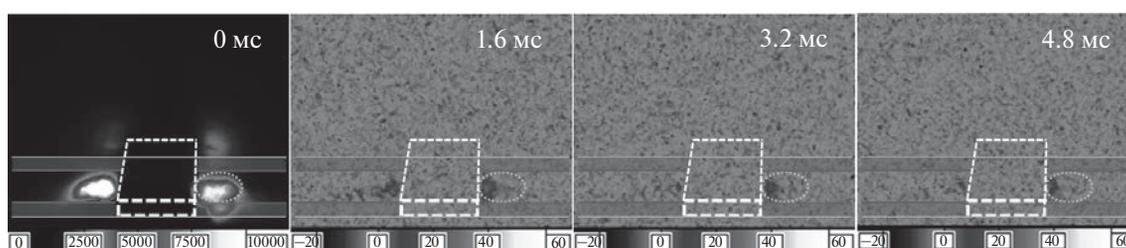


Рис. 5. Инфракрасная съемка остывания нижней стенки: экспозиция – 1 мс, частота регистрации – 628 кадр/с, начальное давление – 123 Торр, первый кадр – регистрация теплового излучения в течение первой миллисекунды с момента разряда, второй кадр и далее – тепловое излучение от нагретой области (выделена эллипсом) с интервалом 1.6 мс.

рования разряда и времени оптического свечения плазмы (измерения велись до ~40 мс).

Верхний плазменный лист при различных начальных давлениях в разрядной камере 65–290 Торр светился с разной интенсивностью. Средние значения относительной интенсивности теплового излучения от верхней и нижних стенок вблизи диэлектрической вставки, нагретых плазменным листом, представлены на рис. 6а и 6б соответственно. Погрешность времени (ось x) соответствует времени экспозиции. Следует отметить, что наблюдаемый в экспериментах эффект повышения уровня теплового излучения диэлектрических поверхностей является достаточно слабым. В этой связи общая неопределенность результатов измерений имеет порядок приборной погрешности, которая составляет 0.5 относительных единиц. Первый кадр в серии изображений, включающий интервал свечения плазмы, не представлен на графике (рис. 6), так как тепловизионные изображения свечения плазмы не отражают количественные параметры тепловых потоков [15]. Измерения выполнены для отраженных, излученных, рассеянных в среде тепловых потоков и потерь при прохождении излучения через окна камеры. Тем не менее тепловизором фиксировалось преимущественно излучение от нагретых стенок. Основным источником нагрева верхней плоской стенки явля-

ется теплопроводность при импульсном нагреве текстолита короткоживущим плазменным образованием — поверхностным разрядом. Источником нагрева области нижней стенки вблизи вставки и стенок самой вставки является как теплопроводность при импульсном нагреве плазменными каналами повышенной интенсивности, так и горячий конвективный поток за сгенерированными разрядом ударными волнами (рис. 2в).

Анализ данных в широком диапазоне давлений воздуха и условий съемки продемонстрировал, что в результате самолокализации плазмы поверхностного разряда область уступа остается нагретой существенно дольше, чем плоская верхняя стенка канала, нагретая достаточно однородным поверхностным разрядом. Обработка термограмм с усреднением по области повышенной интенсивности показала, что время послеразрядного остывания стенок (регистрации тепловых потоков от них) в зонах вытеснения плазмы около прямоугольного диэлектрического профиля может достигать 30 мс; время остывания плоской стенки — до 3–4 мс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что воздействие сильнооточного субмикросекундного скользящего разряда на область поверхности с уступом реализуется через кратковременное (20–30 мкс) ударно-волновое течение и через импульсный нагрев поверхностей стенок. Покадровой съемкой в инфракрасном диапазоне через кварцевые окна камеры зарегистрирована эволюция тепловых полей на диэлектрических поверхностях стенок в разрядной камере. При давлениях от 70 до 290 Торр инициирование сильнооточного наносекундного поверхностного скользящего разряда приводит к существованию теплового пятна длительностью до 30 мс вблизи уступа. Данные о тепловых потоках и ударно-волновых полях от разрядов имеют особое значение на практике, когда плазменные актуаторы используются на поверхностях сложной геометрии в камерах сгорания [1, 16, 17].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-29-00652.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стариковский А.Ю., Александров Н.Л. Управление газодинамическими потоками с помощью сверхбыстрого локального нагрева в сильноравновесной импульсной плазме // *Физика плазмы*. 2021. Т. 47. № 2. С. 126.
2. Голуб В.В., Савельев А.С., Сеченов В.А., Сон Э.Е., Терешонок Е.В. Плазменная аэродинамика в сверхзвуковом потоке газа // *ТВТ*. 2010. Т. 48. № 6. С. 948.
3. Аксенов В.С., Голуб В.В., Губин С.А., Савельев А.С., Сеченов В.А., Сон Э.Е. Сверхзвуковое обтекание воздухом профиля крыла при инициировании

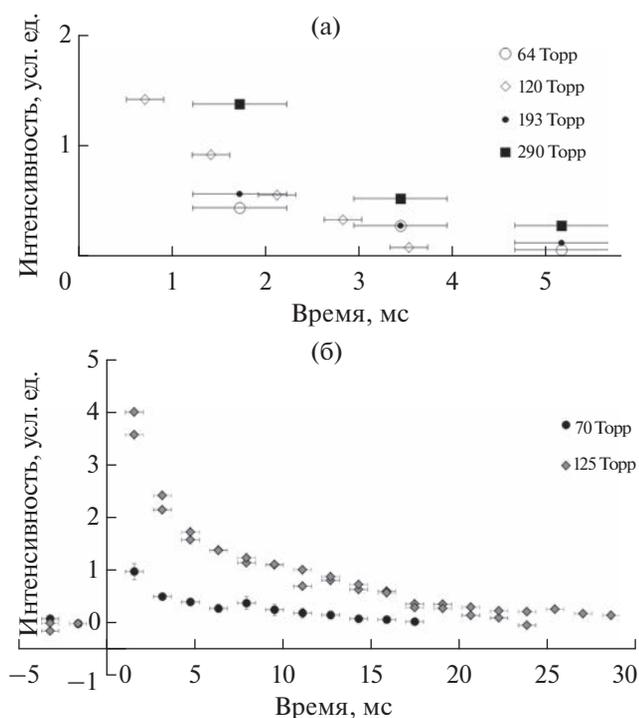


Рис. 6. Зависимость теплового излучения от времени при различных начальных давлениях: (а) — остывание участка верхней стенки канала, (б) — остывание нижней стенки вблизи диэлектрической вставки.

- скользящего разряда на его поверхности // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1 (доп.). С. 93.
4. *Pescini E., Francioso L., De Giorgi M.G., Ficarella A.* Investigation of a Micro Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuator for Regional Aircraft Active Flow Control // J. IEEE Trans. Plasma Sci. 2015. V. 43. № 10. P. 3668.
 5. *Gilbart B., Dickenson A., Walsh J.L., Hasan M.I.* Dominant Heating Mechanisms in a Surface Barrier Discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 175202.
 6. *Казанский П.Н., Климов А.И., Моралев И.А.* Управление воздушным потоком вблизи кругового цилиндра с помощью ВЧ-актуатора. Влияние параметров разряда на аэродинамическое сопротивление цилиндра // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 346.
 7. *Zhou S., Su L., Shi T., Zheng T., Tong Y., Nie W., Che X., Zhao J.* Experimental Study on the Diffusive Flame Stabilization Mechanism of Plasma Injector Driven by AC Dielectric Barrier Discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 52. P. 265202.
 8. *Khrantsov P.P., Penyazkov O.G., Grishchenko V.M., Doroshko M.V., Chernik M.Yu., Shikhet I.A.* Diagnostics of Average Temperature Fields and Electron Densities in a Barrier Discharge Plasma in the Presence of Air Flow // J. Eng. Phys. Thermophys. 2009. V. 82. № 6. P. 1146.
 9. *Знаменская И.А., Мурсенкова И.В., Сысоев Н.Н.* Экспериментальные исследования ударно-волновых процессов при импульсной ионизации поверхности канала в ударной трубе // ИФЖ. 2011. Т. 84. № 1. С. 32.
 10. *Баранов В.Ю., Борисов В.М., Высикайло Ф.И., Христофоров О.Б.* Исследование условий формирования однородного сильнооточного скользящего разряда // ТВТ. 1984. Т. 22. № 4. С. 661.
 11. *Mursenkova I.V., Znamenskaya I.A., Lutsky A.E.* Influence of Shock Waves from Plasma Actuators on Transonic and Supersonic Airflow // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 105201.
 12. *Koroteeva E., Znamenskaya I., Orlov D., Sysoev N.* Shock Wave Interaction with a Thermal Layer Produced by a Plasma Sheet Actuator // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 8. P. 085204.
 13. *Аульченко С.М., Замураев В.П., Знаменская И.А., Калинина А.П., Орлов Д.М., Сысоев Н.Н.* О возможности управления трансзвуковым обтеканием профилей с помощью подвода энергии на основе наносекундного разряда типа “плазменный лист” // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 3. С. 17.
 14. *Tatarenkova D.I., Koroteeva E.Y., Kuli-zade T.A., Karnozova E.A., Znamenskaya I.A., Sysoev N.N.* Pulsed Discharge-Induced High-Speed Flow near a Dielectric Ledge // J. Exp. Fluids. 2021. V. 62. № 7. P. 151.
 15. *Ombrello T., Blunck D.L., Resor M.* Quantified Infrared Imaging of Ignition and Combustion in a Supersonic Flow // J. Exp. Fluids. 2016. V. 57. P. 140.
 16. *Esakov I.I., Ravaev A.A., Grachev L.P., Volobuev I.A.* Plasma-Assisted Ignition in the Flow-Through Combustion Chamber // J. Problemele Energeticii Regionale. 2019. V. 3. № 44. P. 66.
 17. *Cai Z., Wang T., Sun M.* Review of Cavity Ignition in Supersonic Flows // J. Acta Astronaut. 2019. V. 165. P. 268.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ПО КИНЕТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ (НА ПРИМЕРЕ ФЛОГОПИТА)

© 2023 г. А. А. Гусейнов*

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия*

*E-mail: guseinov_abdulla@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Предложен способ определения энергии образования вакансий в флогопите, основанный на анализе влияния ассоциированных в комплексы элементарных дефектов его кристаллической решетки на температурную зависимость его электропроводности. Показано существование линейной зависимости между температурой плавления и энергией образования вакансий для исследованных образцов флогопита с различным содержанием примесей. Проведена оценка зависимости полученных значений температуры плавления от содержания компонентов Al, Mg и F в образцах флогопита, которые при ассоциации в комплексы активируют процесс образования элементарных дефектов решетки.

DOI: 10.31857/S0040364423010192

ВВЕДЕНИЕ

Данные о теплофизических свойствах минералов, в том числе температурах плавления и температурных интервалах, при которых эти материалы могут кристаллизоваться [1], востребованы на практике для диагностики термических характеристик, а именно в керамической и огнеупорной промышленности [1–4], при получении металлических и неметаллических материалов термическим или электрохимическим способами [2, 3]. Не менее важна информация о температуре плавления минералов при оценке термических характеристик геосфер Земли, в частности при решении проблем геотермии [5].

Существуют различные модели, описывающие сценарий процесса плавления твердых тел, что обуславливает актуальность его всестороннего изучения. Наряду с экспериментальными методами непосредственного измерения температуры плавления существуют косвенные методы ее расчета с использованием некоторых характеристик твердого тела. Известны формулы, основанные на различных модельных представлениях, которые позволяют качественно предсказывать температуры плавления тел. Согласно Линдемману [6], критерий плавления задается предельной амплитудой тепловых колебаний атомов, определяемой средним значением параметра решетки:

$$T_{\text{пл}} = 2\pi m c_L^2 a^2 q_D^2 k / h^2,$$

где θ_D – температура Дебая, h – постоянная Планка, k – константа Больцмана, m – масса атома, a – средний размер элементарной ячейки, c_L – постоянная Линдемманна. Однако расчеты по этой формуле для простых веществ не обеспечивают хорошего количественного совпадения с экспериментальными данными.

Согласно теории, предложенной Гаврилиным [7], элементарный акт плавления связывается с возникновением разупорядоченных областей – кластеров – в кристаллической решетке в результате роста числа вакансий. Повышение давления “газа вакансий” в этих областях с ростом температуры приводит к их объединению, обуславливающему процесс плавления. Согласно этой вакансионно-кластерной модели процесса плавления и жидкого состояния, температура плавления представляется как

$$T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / (1.5 N_0 k),$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, $\Delta H_{\text{пл}}$ – скрытая теплота плавления, N_0 – число Авогадро. Эта формула нашла применение в основном для расчета температуры плавления металлов.

Впервые основные положения молекулярно-кинетической вакансионной теории были разработаны Френкелем [8]. Согласно данной теории, основным фактором, определяющим процесс плавления и изменения структуры жидкого состояния, является экспоненциальный рост энтропии системы, обусловленный возникновением

вакансий и уменьшением энергии их образования. При этом резкое возрастание концентрации элементарных дефектов (“дырок” [8]) в кристаллической решетке при увеличении температуры представляется как

$$c(T) = \exp(S_v/k) \exp(-E_v/(kT)),$$

где S_v – изменение энтропии, обусловленное образованием вакансии; E_v – энергия образования вакансии; T – абсолютная температура. Некоторые области в результате возникновения вакансий деформируются. При экспоненциальном увеличении числа дефектов происходит потеря устойчивости решетки – плавление из-за перекрытия этих областей. Модификации данной модели нашли применение для адекватной интерпретации результатов измерений различных термодинамических характеристик металлов при фазовом превращении кристалл–расплав.

Недостатком своей вакансионной модели плавления Френкель [8] считал необходимость ее уточнения для понимания механизма потери устойчивости кристаллической решетки, приводящей к плавлению при сравнительно небольших равновесных концентрациях вакансий в ней. Согласно критерию Пикте [9], плавление наступает при относительном изменении объема кристаллической решетки всего на 10%. Однако пока эту проблему удастся обойти, благодаря дальнейшему развитию дырочной теории Френкеля, путем введения новых модельных представлений и параметров, непосредственно характеризующих образование вакансий. Они в основном удовлетворяют положениям и критериям термодинамики конденсированных сред, в том числе критерию Пикте [9]. Значения таких параметров устанавливаются по экспериментальным данным об изменениях значений различных физических свойств непосредственно при плавлении. В результате изучения вопроса плавления металлов [10] было показано, что вывод о низких значениях концентрации вакансий связан с методами их оценки и ограниченностью числа исследованных объектов. При экспериментальном изучении диффузионных процессов в металлах получены результаты, приводящие к высоким значениям концентрации вакансий [11], которые согласуются с оценками [12]. На основе гипотезы о связи диффузии атомов с концентрацией вакансий автор [13] связал энергию делокализации атомов с энтальпией самодиффузии, а плавление с достижением этой энергией определенного критического значения, выше которого решетка оказывается неустойчивой и текучей. Считается, что делокализация атома является процессом, при котором происходит упругое флуктуационное смещение его из равновесного положения в узле кристаллической решетки без разрыва межатомных связей. Этот процесс предпо-

лагает наличие стадии возникновения упругой энергии делокализации атома, направленной против сил межатомного притяжения [14]. В области предплавления такой эффект обнаруживается [15] в кристаллах КСl (сильвин), в которых происходит формирование промежуточного атом-вакансионного состояния, т.е. наблюдается состояние флуктуационного смещения атомов из положения равновесия – делокализация. Так как энергия делокализации связана с энергией образования вакансий, то отмеченные процессы делокализации объясняют специфику поведения вакансий в кристалле, когда бурное развитие в решетке точечных дефектов вблизи точки плавления, по-видимому, является, скорее, следствием, чем причиной процесса плавления [16]. Поэтому вполне логичным представляется изучение взаимосвязи между энергией образования вакансий и температурой плавления. При этом установлено [17, 18], что энергия образования вакансий E_v для металлов с одинаковой структурой является величиной, прямо пропорциональной температуре плавления $T_{пл}$:

$$E_v = \gamma T_{пл}, \quad (1)$$

где γ – коэффициент пропорциональности, зависящий от структуры материала. Такая корреляционная связь была предсказана Френкелем [8] и Фриделем [19]. В настоящее время для определения энергии образования вакансий применяют как расчетные [20], так и экспериментальные методы, основанные на оценке изменения физических параметров [21].

Отмеченные выше модели механизмов плавления разработаны в основном применительно к металлам и простым веществам. Поскольку роль вакансий одинакова как в процессе плавления, так и в механизме ионной проводимости в минералах – диэлектриках, в настоящей работе за основу принято эмпирическое соотношение (1). Результаты настоящих исследований зависимости электропроводности флогопитов от температуры дают принципиальную возможность определения энергии образования вакансий. При этом принимается во внимание, что некоторые минералы при термическом воздействии разрушаются или видоизменяются еще до достижения температуры плавления, различные минералы в составе горной породы плавятся при разных температурах, т.е. плавление горной породы носит комплексный характер. Это в свою очередь повышает актуальность прогнозирования температуры плавления отдельного минерала косвенным методом, путем установления корреляции этого параметра с энергией образования вакансий, определяемой непосредственно из эксперимента для каждого вида минерала.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является минерал флогопит. Он относится к слоистым минералам, которые являются водными алюмосиликатами с ярко выраженной слоистой структурой, и его состав выражается формулой $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$. Уникальные физико-химические свойства флогопита обуславливают его применение в различных отраслях промышленности. Флогопит применяется для изготовления электроизоляционных прокладок, смотровых окон промышленных печей, деталей электронных приборов, шайб для авиасвечей, клееной электрической изоляции, рубероида, как наполнитель в резиновой промышленности, в производстве композиций с пластмассами или цементом. Большое количество мелкой слюды используется для выпуска слюдобумаг и слюдопласта. Флогопит также служит источником для получения некоторых редких металлов. Минерал отличается высокой термостойкостью: детали, выполненные из флогопита, выдерживают температуру 500–600°C, поэтому его используют для приготовления термостойких красок. Также необходимо отметить, что слюды являются одним из источников формирования термальных флюидов вследствие выделения гидроксидов при термических процессах в условиях земных недр.

Исследовано 10 образцов флогопита переменного химического состава из различных месторождений. Электропроводность образцов измерялась при постоянном токе по методике, описанной в [22]. Гомогенный образец для измерения изготавливался прессованием измельченного минерала в специальной матрице в форме диска диаметром 10 мм и толщиной около 1 мм. Следует отметить, что такой метод изготовления образца часто встречается в практике исследования электропроводности минеральных объектов. Контрольные измерения электропроводности, выполненные для одного материала как на прессованном образце, так и вырезанном из единого куска, показали хорошую сходимость результатов. Для предотвращения окисления блока электродов и образца измерительная ячейка с исследуемым образцом помещалась в камеру из кварцевого стекла, в которой создавался вакуум порядка 0.1 Па. Нагрев осуществлялся в трубчатой электропечи с бифилярной намоткой нагревателя. Электросопротивление образца измерялось высокоомным мостом Р-4053 и тераомметром Еб-13А, погрешность определения удельной электропроводности не превышала 3%. Надежный и постоянный во времени контакт электродов с образцом обеспечивался созданием прижимного усилия порядка 15 кг. Измерения проводились в интервале температур 100–1000°C. Для измерения температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара. Экспериментальные точки снимались через интервалы, не превышающие 50°C.

Энергия активации определяется по температурной зависимости удельной ионной проводимости σ_T для диэлектриков

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(-E_0/(kT)), \quad (2)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_0 – энергия активации носителей зарядов. Логарифмируя выражение (2)

$$\ln \sigma_T = \ln \sigma_0 - E_0/(kT), \quad (3)$$

а затем представляя (3) через десятичные логарифмы и в координатах $\lg \sigma_T = f(1000/T)$, по тангенсу угла наклона φ можно получить значение энергии (эВ) активации носителей зарядов в виде

$$E_0 = 0.2 \text{tg} \varphi. \quad (4)$$

Здесь $\text{tg} \varphi = -0.43 E_0/k$. Это справедливо как для собственной, так и для примесной проводимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании электрических свойств силикатных минералов установлена выполнимость фундаментальных закономерностей, характерных для ионной проводимости кристаллов, полная характеристика которых приведена в работе [23]. На рис. 1 представлена типичная температурная зависимость удельной электропроводности σ нескольких образцов флогопита в системе координат $\lg \sigma - f(1000/T)$, которая характерна [24] для ионной проводимости кристаллов с иновалентной примесью. Согласно полученным результатам, для удельной электропроводности флогопитов наблюдаются три температурные области: область собственной проводимости I и области примесной проводимости II и III. Предметом настоящего рассмотрения являются области I и II. Полная картина температурной зависимости электропроводности флогопитов с участием ассоциированных в комплексы элементарных дефектов решетки в области III приведена в [22]. Кривая 5 на рис. 1 схематически показывает общий характер расположения отмеченных температурных областей проводимости таких кристаллов, их расположение относительно оси проводимости носит условный характер.

При температурах, соответствующих области II, проводимость осуществляется посредством вакансий, в основном имеющих примесную природу и изначально существующих в кристалле, а их миграция происходит посредством энергии активации движения.

Соответствующее уравнение электропроводности для этого случая имеет вид

$$\sigma_{II} = \sigma_{02} \exp(-E_{дв}/(kT)),$$

где $E_{дв}$ – энергия, необходимая для движения вакансий.

При достижении температурной области собственной проводимости I доминирующая роль в

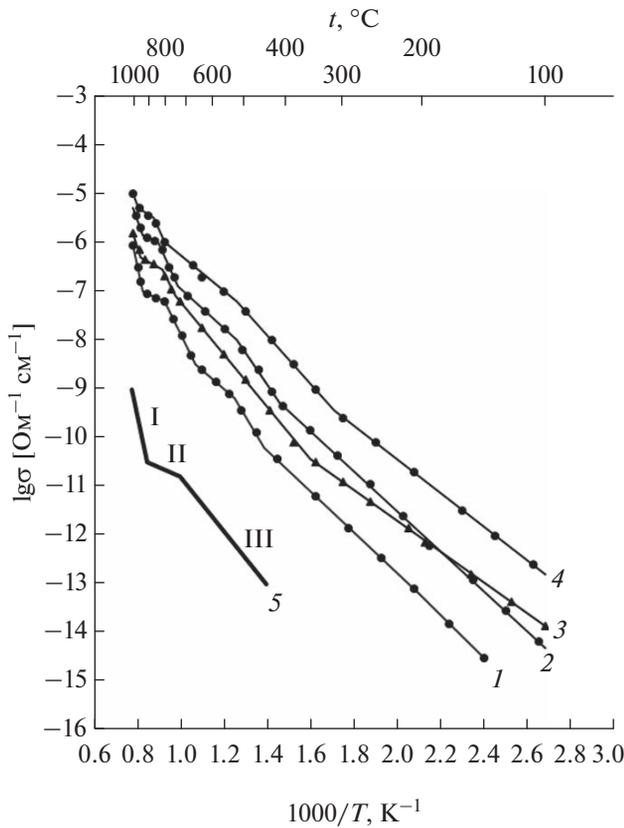


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности σ флогопитов от температуры: 1–4 – образцы, 5 – общая схема.

электропроводности диэлектриков переходит к вакансиям, возникающим в кристалле при термической активации, число которых увеличивается по экспоненте при росте температуры. Для этого случая уравнение электропроводности представляется как

$$\sigma_1 = \sigma_{01} \exp(-(E_v/2 + E_{дв})/(kT)) = \sigma_{01} \exp(-E_{соб}/(kT)), \quad (5)$$

где $E_{соб}$ – энергия активации собственной проводимости. Здесь энергия активации собственной проводимости складывается из энергии образования вакансии $E_v/2$, составляющей половину энергии образования полного дефекта Шоттки, и энергии движения вакансии $E_{дв}$.

По результатам исследования (рис. 1), на основании выражения (4) определяются величины $E_{дв}$ (в области II) и $E_{соб}$ (в области I). Далее по выражению (5) определяется

$$E_v = 2(E_{соб} - E_{дв}).$$

Для десяти исследованных образцов флогопита значения энергии образования дефектов Шоттки E_v лежат в интервале 2.30–3.20 эВ. Для кристал-

лов, обладающих ионной проводимостью, в работе [17] получено уравнение, подобное (1), из которого следует необходимая формула для температуры плавления по шкале Цельсия, где энергия выражена в эВ:

$$t_{пл} = 10^3(E_v/2.14). \quad (6)$$

Роль этого выражения при изучении термических свойств минералов значительна, так как термин “ионный кристалл” обычно используется для обозначения соединений с преобладающей ионной связью. Согласно современным представлениям в минералогии, ионная модель применима [25] даже для минералов с низким значением ионного типа межатомной связи.

Вычисленные по формуле (6) значения температуры плавления лежат в пределах 1075–1495°C, что приемлемо согласуется с интервалом 1145–1400°C, определенным в [4] по результатам термических исследований. Установлено, что при построении зависимости температуры плавления от энергии образования вакансий экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую (рис. 2), поскольку

$$t_{пл}/E_v = \text{const} = 0.467 \times 10^3.$$

Несомненно, что различия в температуре плавления разных образцов флогопита зависят в значительной степени от их химического состава, так как при всей однотипности кристаллической структуры минерала всегда имеются различия в составе ионов кристаллографических позиций, вследствие изоморфных замещений. Поэтому рассмотрим зависимость полученных значений температур плавления от содержания некоторых элементов, определяющих свойства в этих минералах.

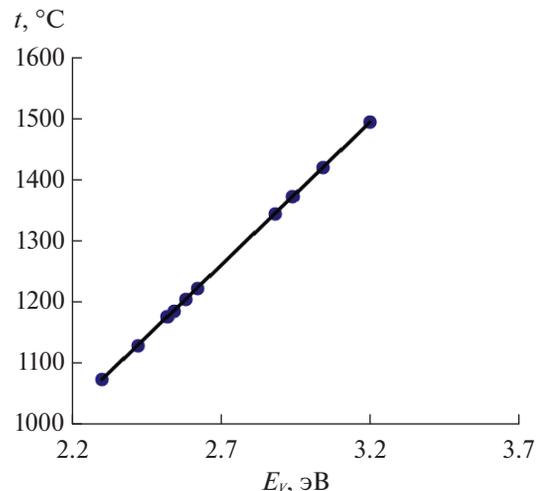


Рис. 2. Зависимость температуры плавления от энергии образования вакансий во флогопитах.

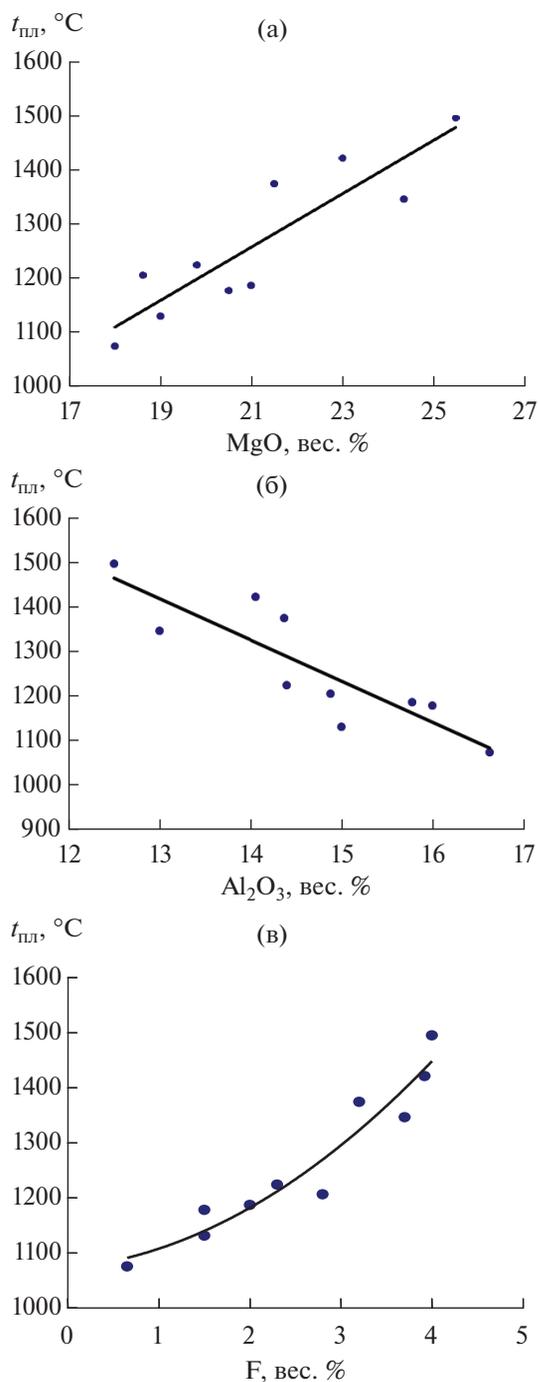


Рис. 3. Зависимость температуры плавления флогопитов от содержания следующих соединений: (а) – MgO, (б) – Al_2O_3 , (в) – F.

На рис. 3а показано, что повышение содержания MgO – главного элемента в октаэдрической координации минерала, приводит к росту температуры плавления. Уникальная термостойкость флогопита, по сравнению с другими слюдами, в работе [26] объясняется наличием в его кристаллической решетке ионов с почти одинаковыми радиусами при значительном преобладании ионов Mg^{2+} .

На рис. 3б представлена зависимость температуры плавления флогопитов от содержания Al_2O_3 . Наблюдаемое уменьшение температуры плавления обусловлено особенностями изоморфного замещения атомов кремния (с ионным радиусом 0.40 Å) более крупными атомами алюминия (с ионным радиусом 0.54 Å) в тетраэдрических позициях, которое приводит к уменьшению энергии кристаллической решетки. Как известно, с уменьшением энергии решетки температура плавления структурно-сходных соединений уменьшается [27], что соответствует результатам настоящего исследования.

Для октаэдрических позиций в структуре флогопита характерно замещение гидроксильной группы OH атомами фтора F, что приводит к изменению физических свойств минерала, особенно его термостойкости [26]. При исследовании температурной зависимости электропроводности флогопитов показано, что характер изменения проводимости в области 350°C зависит [27] от механизмов делокализации протонов гидроксильных групп и дегидроксиляции в октаэдрическом слое, что может служить критерием термической устойчивости. Здесь необходимо отметить, что делокализация протона понимается как уход иона водорода от иона кислорода, при этом последний остается в прежней позиции. Поэтому замещение гидроксильной группы атомом фтора в октаэдрическом слое повышает термическую устойчивость флогопита. Результаты авторского исследования с достаточной достоверностью находятся в согласии с данными положениями. На рис. 3в представлена зависимость, которая демонстрирует довольно резкое возрастание определенных в настоящей работе значений температур плавления от содержания фтора F. Как известно, определяющая роль в формировании и последующих изменениях слюдяных минералов принадлежит октаэдрам, поэтому принципиально возможным представляется синтез флогопитов, обогащенных фтором, для создания синтетических слюд, устойчивых к термическим воздействиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования температурной зависимости удельной электропроводности образцов флогопита в интервале температур 100–1000°C в областях собственной и примесной проводимости определены значения энергий образования вакансий, находящиеся в интервале 2.30–3.20 эВ. На основании полученных данных вычислены температуры плавления для десяти образцов флогопита, которые находятся в пределах 1075–1495°C и согласуются с диапазоном 1145–1400°C, соответствующим экспериментальным результатам исследований по плавкости этих минералов.

Установлено, что при построении зависимости температуры плавления от энергии образования вакансий во флогопитах экспериментальные

точки хорошо ложатся на прямую, согласно [4]. Вариация значений температуры плавления флогопитов объясняется кристаллохимическими особенностями образцов. Возрастанию содержания MgO соответствует повышение $t_{пл}$ (°C), что объясняется значительным преобладанием ионов Mg⁺ в октаэдрических позициях кристаллической решетки. Понижение температуры плавления при возрастании содержания Al₂O₃ объясняется уменьшением энергии кристаллической решетки вследствие изоморфного замещения атомов кремния более крупными атомами алюминия.

Установлено, что замещение гидроксильной группы атомом фтора в октаэдрическом слое значительно повышает температуру плавления флогопитов. Поскольку определяющая роль в формировании и последующих изменениях структуры слоистых минералов принадлежит октаэдрам, возникает принципиальная возможность синтеза флогопитов, обогащенных фтором, для создания синтетических термостойких слюд.

Преимуществом предлагаемого способа определения температуры плавления относительно других методов, где расчеты основаны на некоторых обобщенных параметрах материала, является использование значения энергии образования вакансии, полученного по результатам исследования электропроводности конкретного образца флогопита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.* Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
2. *Делицын Л.М., Батенин В.М.* Термодинамика расплавов в основе технологии переработки богатейших редкометалльных руд Томторского месторождения // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 634.
3. *Делимарский Ю.К., Барчук Л.П.* Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
4. *Вертушков Г.Н., Авдонин В.Н.* Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам. М.: Недра, 1992. 489 с.
5. *Тихонов А.Н., Любимова Е.А., Власов В.К.* Об эволюции зон плавления в термической истории Земли // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. № 2. С. 338.
6. *Lindemann F.A.* The Calculation of Molecular Vibration Frequencies // Phys. Z. 1910. V. 11. P. 609.
7. *Гаврилин И.В.* О механизме образования жидких литейных сплавов и их наследственности // Литейное производство. 1999. № 1. С. 7.
8. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. 592 с.
9. *Путилов К.А.* Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
10. *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. и др.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. Гладких Н.Т. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
11. *Крафтмахер Я.А., Стрелков П.Г.* Об энергии образования и концентрации вакансий в металлах // ФТТ. 1966. Т. 8. № 4. С. 1049.
12. *Магомедов М.Н.* О вычислении энтропии и объема образования вакансий // Изв. РАН. Сер. Металлы. 1992. № 5. С. 73.
13. *Магомедов М.Н.* О критерии фазового перехода кристалл–жидкость // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 93.
14. *Сандитов Д.С.* Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1. С. 123.
15. *Маишкина Е.С., Бормонттов Е.Н.* Эффект динамического наноструктурирования вблизи точки плавления KCl // Письма о материалах. 2020. Т. 10. № 4(40). С. 463.
16. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
17. *Хауфе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Ч. I. 451 с.
18. *Gorecki T.* Vacancies and a Generalised Melting Curve of Metals // High Temp.–High Press. V. 11. № 6. P. 683.
19. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 644 с.
20. *Магомедов М.Н.* О вероятности образования вакансий // ТВТ. 1989. Т. 27. № 2. С. 279.
21. *Орлов А.Н., Трушин Ю.В.* Энергии точечных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 30 с.
22. *Гусейнов А.А., Гаргацев И.О., Габитова Р.У.* Исследование электропроводности флогопитов при высоких температурах // Физика Земли. 2005. № 8. С. 79.
23. *Гусейнов А.А.* Исследование электропроводности минералов класса слоистых силикатов и горных пород в зависимости от температурного и кристаллохимического факторов. Автореф. дис. ...докт. физ.-мат. наук. М.: ИФЗ РАН, 2012. 38 с.
24. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 220 с.
25. *Burhman Ch.* The Ionic Model: Perceptions and Realities in Mineralogy // Amer. Miner. 1990. V. 75. № 5–6. P. 443.
26. *Повидайтис М.М., Органова И.И.* К вопросу о составе и свойствах слюд // Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана. 1963. Вып. 14. С. 140.
27. *Бобкова Н.М.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Высшая школа, 2007. 301 с.

УДК 536.422.15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО СОСТАВА НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2023 г. Е. Л. Осина¹, М. И. Никитин², *, Е. В. Скокан³, С. Б. Осин³¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия³Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: nikmi46@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 09.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

На примере конгруэнтно испаряющихся галогенидов щелочных металлов и Na_3AlF_6 проведен термодинамический расчет их работ выхода электрона и состава заряженной компоненты насыщенного пара. Показана применимость аналогичных расчетов для оксидов щелочноземельных металлов.

DOI: 10.31857/S0040364423010180

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических процессов в гетерогенной плазме [1, 2] представляет интерес для разработки целого ряда новых плазменных технологий. Наиболее подходящими соединениями для создания достаточно плотной низкотемпературной безэлектронной плазмы представляются ионные кристаллы состава M^+A^- . Обычно M – щелочной или щелочноземельный металл, A и A^- – атом или молекула с большой энергией сродства к электрону или анион типа AlF_4^- , ZrF_5^- [3]. Данные соединения обладают малой электронной проводимостью и относятся к диэлектрикам или полупроводникам с широкой запрещенной зоной, в том числе и легированным.

Прогнозирование свойств такой плазмы требует знания работы выхода электрона конденсированной фазы. Даже для хорошо изученных галогенидов щелочных металлов нет согласия в величинах работы выхода, полученных различными методами. В настоящей работе предпринята попытка оценить эти величины, исходя из основных принципов равновесной термодинамики (равновесие определяется равенством химических потенциалов компонентов в различных фазах). При этом дополнительно используется доказанное или предполагаемое конгруэнтное испарение ионных солей.

Для газовой фазы задача сводится к нахождению парциальных давлений молекул, ионов и электронов и установлению их связи со свойством кристаллической фазы – ее работой выхода.

ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫЙ СОСТАВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассматривается термодинамическое равновесие “насыщенный пар – кристалл” в полости ионного полупроводника или диэлектрика. Для поддержания постоянства химического потенциала электрона кристалл гальванически соединен с внешним резервуаром электронов большой емкости – электротехнической “землей”. При достаточно больших размерах полости, значительно превышающих несколько радиусов Дебая r_D , в ней можно выделить две области:

1) слой толщиной порядка r_D , прилегающий к поверхности кристалла; находящийся в нем газ, содержащий заряженные частицы, ведет себя как идеальный;

2) остальной объем содержит плазму, электронейтральность которой определяется электростатическим взаимодействием заряженных частиц.

Общее давление насыщенного пара ΣP над соединением $\text{MA}(к)$ равно

$$\Sigma P = P^\circ(\text{MA}) + P(\text{M}) + P(\text{A}) + P(\text{M}^+) + P(\text{A}^-) + P(e), \quad (1)$$

где P° – при заданной температуре известное давление насыщенного пара молекул MA над $\text{MA}(к)$ с единичной активностью, P – парциальные давления. Предполагается, что термодинамические свойства частиц в уравнении (1) известны. Для упрощения образование олигомеров не учитывается.

Для нахождения величин остальных пяти составляемых в (1) можно использовать систему, вклю-

чающую три независимых уравнения для констант равновесия реакций:

$$M = M^+ + e, \quad (2)$$

$$RT \ln K^\circ(2) =$$

$$= -IP(M) + T[\Phi_T^\circ(e) + \Phi_T^\circ(M^+) - \Phi_T^\circ(M)];$$

$$A + e = A^-, \quad (3)$$

$$RT \ln K^\circ(3) =$$

$$= EA(A) + T[\Phi_T^\circ(A^-) - \Phi_T^\circ(e) - \Phi_T^\circ(A)];$$

$$MA(k) = M + A,$$

$$RT \ln K^\circ(4) = -[\Delta_s H^\circ(0)(MA) + D_0^\circ(MA)] + \quad (4)$$

$$+ T[\Phi_T^\circ(M) + \Phi_T^\circ(A) - \Phi_T^\circ(MA(k))],$$

где IP и EA – энергии ионизации и сродства к электрону при $T=0$ К; Φ_T° – приведенный термодинамический потенциал участников равновесия; $\Delta_s H^\circ(0)(MA)$, $D_0^\circ(MA)$ – энтальпия сублимации и энергия диссоциации соответствующей молекулы; K° – константа равновесия соответствующей реакции.

Остальные уравнения следуют из предполагаемой, а в случаях данной работы экспериментально установленной конгруэнтности сублимации $MA(k)$ – равенства брутто составов газовой и конденсированной фаз (фактически это уравнения материальных балансов). Конгруэнтность автоматически задает минимум общего давления пара (1). Такие ситуации возникают при изучении фазовых диаграмм состояния [4] и рассмотрении в них гетерогенных равновесий с участием только молекул и незаряженных продуктов их диссоциации. Данное ограничение вполне допустимо из-за крайней малости парциальных давлений ионов и электронов. Присутствие этих частиц учитывается в настоящей работе. Отличие состоит только в том, что число независимых компонентов увеличивается на единицу. Ими могут быть электрон, M^+ или A^- .

После подстановки выражений (2)–(4) в (1) получаем

$$\Sigma P = P^\circ(MA) + P(M) + \quad (5)$$

$$+ K^\circ(4)/P(M) + K^\circ(2)P(M)/P(e) +$$

$$+ K^\circ(3)P(e)K^\circ(4)/P(M) + P(e).$$

Дифференцируя (5) по $P(e)$, из условия минимума общего давления находим

$$P(e) = P(M)[K^\circ(2)/(K^\circ(3)K^\circ(4) + P(M))]^{1/2}. \quad (6)$$

В зависимости от соотношения величин слагаемых в знаменателе второго множителя в (6) возможны два варианта решения:

$$K^\circ(3)K^\circ(4) \ll P(M), \quad (7)$$

$$K^\circ(3)K^\circ(4) \gg P(M). \quad (8)$$

В первом случае – легирования кристалла атомами M – в пределах узкой области гомогенности даже при малой концентрации возможно сильное увеличение активности и парциального давления металла. Под легированием здесь следует понимать изменение концентрации именно металла M . Система $M-A-e$ при этом остается трехкомпонентной. Присутствие примесей превращает индивидуальное соединение в систему с большим числом компонентов.

Для ионных диэлектриков, как и для металлов [5], формула (6) переходит в

$$P(e) = (P(M)K^\circ(2))^{1/2}. \quad (9)$$

Плотность потока электронов на стенки полости $i = P(e)/(2\pi\mu_e kT)^{1/2}$ оказывается прямо пропорциональной квадратному корню из $P(M)$, а при умеренном легировании $MA(k)$, и n , N и a – концентрациям в газовой и конденсированной фазах и активности M :

$$i \sim P(e)/T^{1/2} \sim P(M)^{1/2}/T^{1/2} \sim \quad (10)$$

$$\sim n^{1/2}T^{5/4} \sim a^{1/2}T^{5/4} \sim N^{1/2}T^{5/4}.$$

Выражение (10) соответствует предэкспоненциальному множителю в формуле Тягунова–Козляковской для легированного барьера полупроводникового оксидного катода на основе $BaO-M = Ba, A = O$ [6]

$$i = (2^{3/4}\pi^{1/4}em(e)^{1/4}k^{5/4}/h^{3/2})N^{1/2}T^{5/4}\exp(-\phi/kT).$$

Это является подтверждением справедливости предложенного в данной работе подхода для решения поставленной задачи.

Очевидно, при $P(M) \rightarrow P^\circ(M)$ состав пара заряженных частиц $P(e) \rightarrow [P^\circ(M)K^\circ(2)]^{1/2} \approx P(M^+)$ приближается к соответствующему составу пара металла M на расстояниях от поверхности, превышающих несколько r_D , т.е. к ионно-электронной плазме [5].

Во втором случае, отвечающем слабому легированию и даже уменьшению активности M по сравнению с активностью в $MF(k)$ стехиометрического состава, получаем

$$P(e) = P(M)[K^\circ(2)/(K^\circ(3)K^\circ(4))]^{1/2}.$$

Наибольший интерес представляет случай, когда давление электронов относится к приповерхностному слою толщиной меньше r_D и определяется только свойствами конденсированной фазы, т.е. $P(e) = \text{const}$. После подстановок $K^\circ(2) - K^\circ(4)$ в (1)

$$\Sigma P = P^\circ(MA) + P(M) + P(A) + P(M^+) + \quad (11)$$

$$+ K^\circ(2)K^\circ(3)K^\circ(4)/P(M^+) + P(e)$$

Таблица 1. Парциальные давления продуктов термической диссоциации (в атм) в насыщенном паре солей, работа выхода электрона ϕ_0 (МА) и константы C в уравнениях (14), (15)

МА	T , К	$P(M) = P(A)$	$P(M^+)$	$P(e)$	ϕ_0 , эВ	$-C(15)$	$-C(14)$
LiF	1100	2.5×10^{-14}	2.1×10^{-19}	2.0×10^{-19}	4.39	5.000	11.791
LiI	700	7.3×10^{-15}	1.1×10^{-23}	4.4×10^{-30}	4.23	15.229	19.086
CsF	900	2.9×10^{-15}	3.8×10^{-17}	9.6×10^{-20}	3.65	4.494	10.449
CsI	800	4.4×10^{-12}	6.8×10^{-15}	3.0×10^{-21}	3.48	9.089	—
KBr	1000	2.4×10^{-13}	6.0×10^{-13}	8.1×10^{-20}	3.85	—	8.643
NaF	1100	3.5×10^{-12}	1.1×10^{-16}	1.2×10^{-18}	4.27	6.482	11.205
Na_3AlF_6	1100	3.2×10^{-12}	6.3×10^{-13}	1.9×10^{-22}	5.4	—	—

дифференцирование по $P(M^+)$ дает минимум ΣP при $P(M^+) = [K^\circ(2)K^\circ(3)K^\circ(4)]^{1/2}$, или $P(M^+) = P(A^-)$, и давление электронов

$$P(e) = P(M)[K^\circ(2)/(K^\circ(3)K^\circ(4))]^{1/2}. \quad (11)$$

Подстановка в (11) формул для $K^\circ(T)$ реакций (2)–(4) приводит к

$$RT \ln P(e) = RT \ln P(M) - [IP(M) + EA(A) - (\Delta_s H^\circ(0, MA) - D_0^\circ(MA))/2 + T\Phi_T^\circ(e) + T[\Phi_T^\circ(M^+) - \Phi_T^\circ(A^-) - 2\Phi_T^\circ(M) + \Phi_T^\circ(MA(\kappa))]/2].$$

Из условия конгруэнтности испарения $MF(\kappa)$ и равенства $P(M^+) = P(A^-)$ получаем $P(M) = P(A)$. Такой же результат следует из материального баланса $P(M) + P(M^+) = P(A) + P(A^-)$. Окончательно

$$RT \ln P(e) = -[IP(M) + EA(A)]/2 + T[\Phi_T^\circ(M^+) - \Phi_T^\circ(M) - \Phi_T^\circ(A^-) + \Phi_T^\circ(A)]/2 + T\Phi_T^\circ(e). \quad (12)$$

Структура уравнения (12) при 0 К оказывается такой же, как для металлов [5]:

$$\phi_0(MA) = (IP(M) + EA(A))/2. \quad (13)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. В табл. 1 приведены составы насыщенных паров некоторых солей с максимально сходными или различными размерами ионов, а также бромида калия и фторида натрия при температурах достаточно высоких, но ниже плавления. Работа выхода электрона галогенидов щелочных металлов ϕ_0 и давления электронов, ионов рассчитаны соответственно по формулам (13), (12), (2) и по данным [7]. На основании чувствительности масс-спектрометрического метода [8] можно видеть, что для CsI давления ионов близки к пределу обнаружения, а для KBr его существенно превышают. Очевидно, следует ожидать измеримых и достаточно высоких давлений положительных и отрицательных ионов в насыщенном паре хлоридов, бромидов и иодидов калия и рубидия. Для LiF, LiI, CsF и NaF давления ионов ниже предела обнаружения. Это ограничивает возможности методики, примененной в [9] и основанной на масс-спектрометрическом измерении температурных зависимостей потоков положительных или отрицательных ионов из эффузионной камеры.

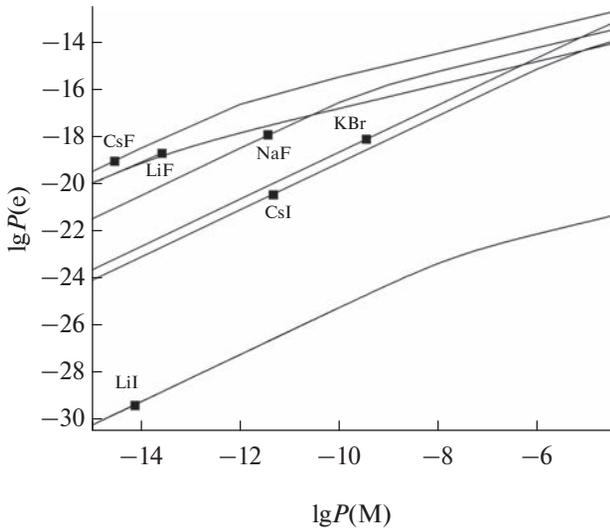
Вопреки последнему утверждению, масс-спектрометрические исследования насыщенного пара некоторых ионных солей показали, что давления ионов M^+ довольно велики и на несколько порядков превышают давление A^- . Например, при исследовании NaF [10] были зарегистрированы интенсивные токи, значит Na^+ и Na_2F^+ , ионы F^- обнаружены не были, но присутствовали примесные ионы AlF_4^- и ZrF_5^- . Последнее указывает на содержащиеся в образце фторида натрия примеси — AlF_3 и ZrF_4 , т.е. исследовалась многокомпонентная система, хотя и очень близкая по составу к препаратам солей в экспериментах [9]. Отсутствие информации о примесях приводит к неопределенности отнесения результатов, полученных в [9], к конкретному соединению или системе.

2. На рисунке показаны рассчитанные по формуле (6) зависимости давления электронов над галогенидами щелочных металлов из табл. 1 от давления пара щелочного металла $P(M)$. На графиках хорошо видны довольно узкие области $P(M)$, где расположены изгибы, ограничивающие применимость формул (9), (10). Для CsI изгиб только намечается при максимальных значениях $P(M)$, а для KBr расположен за границей рисунка. Видно, что при сильном легировании, т.е. больших $P(M)$, график в точности соответствует формулам Тягунова–Козляковской (10). Константы C зависимостей

$$\lg P(e) = C(14) + (1/2) \lg P(M) \quad (14)$$

даны в табл. 1. Таким образом, реализуется рассмотренный выше вариант (7).

Существенные отклонения проявляются, только когда активность металла достаточно мала. В эту



Рассчитанные по (6) зависимости давления электронов $P(e)$ от давления пара металла, легирующего кристалл его галогенида MA (атм) – кривые; маркеры – $P(M)$ над кристаллом стехиометрического состава.

область попадают стехиометрические составы галогенидов щелочных металлов (табл. 1, рисунок). Отвечающая ей линейная зависимость $P(e)$ от $P(M)$

$$\lg P(e) = C(15) + \lg P(M) \quad (15)$$

соответствует ситуации, рассмотренной в варианте (8). Коэффициенты $C(15)$ уравнений приведены в табл. 1. Следует отметить, что в этом случае при постоянной температуре давления ионов оказываются равными $P(M^+) = P(A^-)$ и не зависят от $P(M)$:

$$\begin{aligned} P(M^+) &= \\ &= (K^\circ(2) P(M) / P(M)) (K^\circ(2) / (K^\circ(3) K^\circ(4)))^{1/2} = \\ &= (K^\circ(2) / (K^\circ(3) K^\circ(4)))^{1/2}, \\ P(A^-) &= (K^\circ(3) K^\circ(4) / P(M)) P(M) \times \\ &\times (K^\circ(2) / (K^\circ(3) K^\circ(4)))^{1/2} = \\ &= (K^\circ(2) K^\circ(3) / K^\circ(4))^{1/2}, \end{aligned}$$

хотя давление электронов и работа выхода значительно меняются.

Сделанные выводы явно противоречат принятым во многих работах по исследованию ионно-молекулярных равновесий эффузионным методом представления об увеличении концентрации отрицательных ионов при росте активности щелочного металла. Подробно этот материал рассмотрен в [3], где несколько иначе получены результаты, совпадающие с представленными в настоящей работе для варианта (8).

3. Для сравнения с результатами данной работы в табл. 2 приведены немногочисленные экспериментальные литературные данные по работе

выхода электрона галогенидов щелочных металлов [9, 11]. За исключением величин, полученных методом электронной эмиссии, стимулированной лазерным излучением, они вполне согласуются. Разброс и рассогласование в последнем случае связаны с принципиально неравновесным механизмом поглощения энергии лазерного излучения и ее релаксации в тепловую.

Применение предложенного в [9] масс-спектрометрического метода определения φ_T осложняется наличием фона. Это приводит к завышению реальной работы выхода при измерении токов положительных ионов. В [8] при использовании аналогичной методики фон был значительным, поэтому отсутствие первичных экспериментальных данных в работе [9] не позволяет судить о достоверности результатов. Критерием надежности значений работы выхода в [9] может служить совпадение величин φ_T , определенных по измерениям потоков как положительных, так и отрицательных ионов. Примером являются KCl , KI , RbI ; для этих солей и KBr в пределах приведенных в [9] погрешностей расчетные и экспериментальные величины совпадают.

4. Так же как и для металлов [5], температурная зависимость работы выхода электрона солей включает величины термодинамических функций атомов, катиона и аниона:

$$\begin{aligned} \varphi_T(MA) &= \varphi_0(MA) + (U_T^\circ(e) - U_0^\circ(e)) - T[\Phi_T^\circ(M^+) - \\ &- \Phi_T^\circ(M) - \Phi_T^\circ(A^-) + \Phi_T^\circ(A)]/2 = \\ &= [IP(M) + EA(A)]/2 - T[\Phi_T^\circ(M^+) - \Phi_T^\circ(M) - \\ &- \Phi_T^\circ(A^-) + \Phi_T^\circ(A)]/2 + T\Phi_T^\circ(e). \end{aligned}$$

Для галогенидов щелочных металлов с учетом только g_0 – статистических весов основного электронного состояния атомов и ионов ($M - 2$ и 1 , $A - 4$ и 1) $\varphi_T(MA)$ эВ $\approx \varphi_0(MA) + 1.5RT - RT[\ln 1 - \ln 2 - \ln 1 + \ln 4]/2 = \varphi_0(MA) + 9.94 \times 10^{-5}T$. По порядку величины температурный коэффициент работы выхода такой же, как у металлов. Следует заметить, что данное выражение относится только к соединениям стехиометрического состава, т.е. собственным полупроводникам. Для примесного (легированного) полупроводника температурный коэффициент может отличаться более чем на порядок.

5. Расчет работы выхода электрона соединений MA с многоатомными анионами в общем виде возможен, но весьма громоздок. В данной работе рассмотрен достаточно простой пример конгруэнтно испаряющегося соединения Na_3AlF_6 в системе $NaF-AlF_3$ [12]. Общее давление

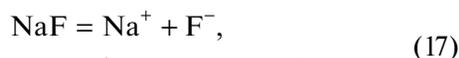
Таблица 2. Работа выхода электрона галогенидов щелочных металлов (в эВ)

МА	$\phi(\text{МА})/\text{метод, [11]}$	$\phi_T(\text{МА})/\text{ион}/T, \text{ К; [9]}$	$\phi_T(\text{МА}), \text{ данная работа}$
NaCl	~4.2/ФЭ	$5.7 \pm 0.2/\text{Na}_2\text{Cl}^+/845$	4.46
NaBr		$4.9 \pm 0.2/\text{Na}_2\text{Br}^+/885$	4.34
NaI		$4.7 \pm 0.1/\text{Na}_2\text{I}^+/830$	4.19
KCl	3–8/ЛИ	$4.4 \pm 0.7/\text{K}_2\text{Cl}^+/800$	4.06
		$4.5 \pm 0.3 \text{KCl}_2^-/950$	4.07
KBr		$4.2 \pm 0.3 \text{K}_2\text{Br}^+/800$	3.93
KI	2–7/ЛИ	$4.1 \pm 0.2 \text{K}_2\text{I}^+/805$	3.78
	4.25/ФЭ	$4.1 \pm 0.3 \text{KI}_2^-/885$	3.79
RbCl		$4.4 \pm 0.2 \text{Rb}_2\text{Cl}^+/850$	3.98
RbI		$4.0 \pm 0.2 \text{Rb}_2\text{I}^+/700$	3.69
		$3.9 \pm 0.3 \text{RbI}_2^-/980$	3.72
CsCl	~2.3/оценка		3.75
CsBr	2.9/ТЭ		3.63
	7.1/ЛИ		
CsI	4–6.5/ЛИ		3.48
	3.2–3/ТЭ		

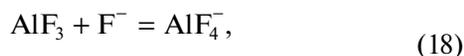
Примечание. ФЭ – фотоэлектронный, ТЭ – термоэлектронный, ЛИ – эмиссия, стимулированная лазерным излучением.

$$\begin{aligned} \Sigma P = & P(\text{NaF}) + P(\text{Na}) + P(\text{F}) + P(\text{AlF}_3) + \\ & + P(\text{NaAlF}_4) + P(\text{Na}^+) + \\ & + P(\text{F}^-) + P(\text{AlF}_4^-) + P(e). \end{aligned} \quad (16)$$

После подстановки в (16) давлений ионов, выраженных через константы равновесия реакций



$$K^\circ(17) = P(\text{Na}^+)P(\text{F}^-)/P(\text{NaF}),$$



$$K^\circ(18) = P(\text{AlF}_4^-)/(P(\text{AlF}_3)P(\text{F}^-))$$

и дифференцирования по $P(\text{Na}^+)$, получаем условие минимума общего давления

$$1 - (K^\circ(17)P(\text{NaF})/P^2(\text{Na}^+)) \times \\ \times (1 + K^\circ(18)P(\text{AlF}_3)) = 0.$$

При 1100 К парциальные давления над кристаллическим Na_3AlF_6 равны: $P(\text{AlF}_3) = 1.95 \times 10^{-9}$, $P(\text{NaF}) = 5.41 \times 10^{-6}$, $P(\text{NaAlF}_4) = 3.93 \times 10^{-6}$ атм [12], $K^\circ(17) = 1.92 \times 10^{-27}$ [7], $K^\circ(18) = 1.96 \times 10^{16}$ [3, 7], а

$$1 + K^\circ(18)P(\text{AlF}_3) \approx K^\circ(18)P(\text{AlF}_3).$$

$$\text{Окончательно } P(\text{Na}^+) = (K^\circ(17)K^\circ(18) \times \\ \times P(\text{NaF}P(\text{AlF}_3))^{1/2} = P(\text{AlF}_4^-) = 6.3 \times 10^{-13} \text{ атм.}$$

Для соответствующего последнему равенству давления электронов после подстановки констант равновесий реакций



получаем

$$\begin{aligned} P(e) = & P(\text{Na})(K^\circ(19))/(K^\circ(18)K^\circ(20) \times \\ & \times K^\circ(21)P(\text{NaF})P(\text{AlF}_3))^{1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Выражение (22) по форме подобно (11). Со-множитель $K^\circ(18)P(\text{AlF}_3) = P(\text{AlF}_4^-)/P(\text{F}^-)$ велик. Таким образом, присутствие в МА(к) некоторых примесей даже с ничтожно малой активностью, но большой энергией присоединения аниона галогена может существенно изменить ионно-электронный состав пара. При равенстве давлений Na и F – в данном случае 3.2×10^{-12} атм – $P(e) = 1.9 \times 10^{-22}$ атм, а $\phi_T = 5.4$ эВ для Na_3AlF_6 и превышает работу выхода электрона чистого фторида натрия более чем на 1 эВ (табл. 1).

Проведенный расчет носит приближенный характер, так как не учитывалось присутствие в паре ионов Na_2F^+ , $\text{NaAl}_2\text{F}_8^-$ и др. Тем не менее результаты неплохо согласуются с результатами расчета для системы NaF– Na_3AlF_6 [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод расчета работы выхода электрона неорганических ионных солей может быть полезен при анализе равновесий заряженных частиц в газовой фазе с кристаллической фазой, легированной дополнительным компонентом, например Na_3AlF_6 . По сравнению с галогенидами щелочных металлов в данном случае концентрация электронов оказывается гораздо меньше. Такая низкотемпературная безэлектронная плазма с большим содержанием ионов относительно атомов и молекул представляет интерес для создания различных устройств, например электрических реактивных двигателей. Полученные зависимости применимы, как показали предварительные расчеты, и к оксидам щелочноземельных металлов – эффективным термоэлектронным эмиттерам электровакуумных приборов, которые подробно будут рассмотрены в отдельной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Холодков И.В., Холодкова Н.В., Смирнов С.А.* Гетерогенная рекомбинация атомов кислорода на поверхности алюминиевой фольги в условиях низкотемпературной плазмы // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 676.
2. *Битюрин В.А., Климов А.И., Коршунов О.В. и др.* Кинетическая модель окисления Al парами воды в гетерогенной плазме. Гетерофазная кинетика // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 23.
3. *Никитин М.И., Збежнева С.Г.* Ионный состав насыщенного пара солевых систем и расчет работы выхода и давлений ионов // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 556.
4. *Зломанов В.П., Аветисов И.Х., Можжевитина Е.Н.* Физическая химия твердого тела. P–T–x-диаграммы фазовых равновесий: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 184 с.
5. *Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Осина Е.Л., Осин С.Б.* Термодинамический расчет характеристик термоэлектронной эмиссии металлов // ТВТ. 2018. Т. 56. № 4. С. 556.
6. *Тягунов Г.А.* Физические процессы на электродах источников света газового разряда // Светотехника. 1934. № 4. С. 10. Цит. по Блюитт Д.П. // УФН. 1940. Т. 24. Вып. 2. С. 228.
7. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. М.: Наука, 1978–1982.
8. *Абрамов С.В.* Экспериментальное определение давлений положительных и отрицательных ионов в насыщенных парах неорганических фторидов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2006. С. 187.
9. *Кудин Л.С., Дунаев А.М., Бутман М.Ф. и др.* Масс-спектрометрическое определение работы выхода электрона галогенидов щелочных металлов // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 2. С. 313.
10. *Цирлина Е.А., Гусаров А.В., Горюхов Л.Н.* Масс-спектрометрическое исследование равновесий с участием ионов. IV. Система NaF-AlF_3 // ТВТ. 1976. Т. 14. № 6. С. 1187.
11. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Спр. Киев: Наукова думка, 1981. С. 339.
12. *Никитин М.И., Скокан Е.В.* Термохимия кристаллических M_3AlF_6 , NaAlF_4 , KAlF_4 и газообразных MAlF_4 фторалюминатов щелочных металлов // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 35.

УДК 004.942.001.57

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg–La

© 2023 г. И. Н. Ганиев¹, *, А. Г. Сафаров², Э. С. Додхоев¹,
К. Ботуров², У. Ш. Якубов¹, Ф. Холмуродов²

¹Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

²Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

*E-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В режиме охлаждения исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов системы Mg–La в интервале температур 300–700 К. Показано, что с увеличением концентрации лантана теплоемкость магния особенно при добавке лантана от 5 до 10% заметно уменьшается, а с ростом температуры растет. Установлено, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Зависимость этих функций от содержания лантана в магнии имеет обратный характер.

DOI: 10.31857/S0040364423010210

ВВЕДЕНИЕ

Магний представляет интерес для различных практических приложений, поскольку имеет высокую удельную прочность и жесткость, обладает хорошими демпфирующими характеристиками и все это в сочетании с малой плотностью. Для сравнения: плотность магния равна 1.737 г/см³, что меньше плотности железа в 4.5 раза, меди в 5 раз, титана в 2.6 раза и алюминия в 1.5 раза. Сочетание перечисленных свойств позволяет исследователям рассматривать магний и его сплавы в качестве перспективных материалов для авто- и авиастроения, где высокая удельная прочность является важным параметром для решения задачи по снижению веса изделий [1–3].

Экспериментальные исследования и получение достоверных сведений о физико-химических, термодинамических и других свойствах металлических систем с разными основами позволяют установить закономерности изменения их в зависимости от природы легирующих добавок. Такие исследования для легких металлических сплавов на основе магния, легированных лантанидами, имеют важное научное и прикладное значение. Магниево-лантанидные сплавы проявляют необходимые эксплуатационные характеристики, удовлетворяющие потребностям современных отраслей техники и технологии [4–6].

Магний и его сплавы в расплавленном состоянии энергично реагируют с кислородом и поэтому загораются на воздухе. В связи с этим при плавке

необходимо применение специальных мер защиты расплавленного металла от контакта с воздухом. Поэтому можно применить метод плавки под слоем флюсов. Основное назначение флюсов заключается в образовании на поверхности жидкого металла в ванне защитного покрова, изолирующего расплав от контакта с воздухом, и в удалении из него окислов и нитридов, образующихся во время плавки [7–9].

Целью работы является исследование температурной зависимости теплофизических свойств и изменений термодинамических функций сплавов системы Mg–La.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующих изменение состояния вещества с температурой. Изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах [10–12].

В литературе существует много методов экспериментального изучения теплоемкости твердых тел, характеризующих изменение состояния вещества при изменяющейся температуре. Самым распространенным является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов (исследуемого и эталонного) по закону охлаждения Ньютона–Рихмана, позволяющий непосредственно определять не только теплоемкость, но и температуру фазовых превращений и другие физические характе-

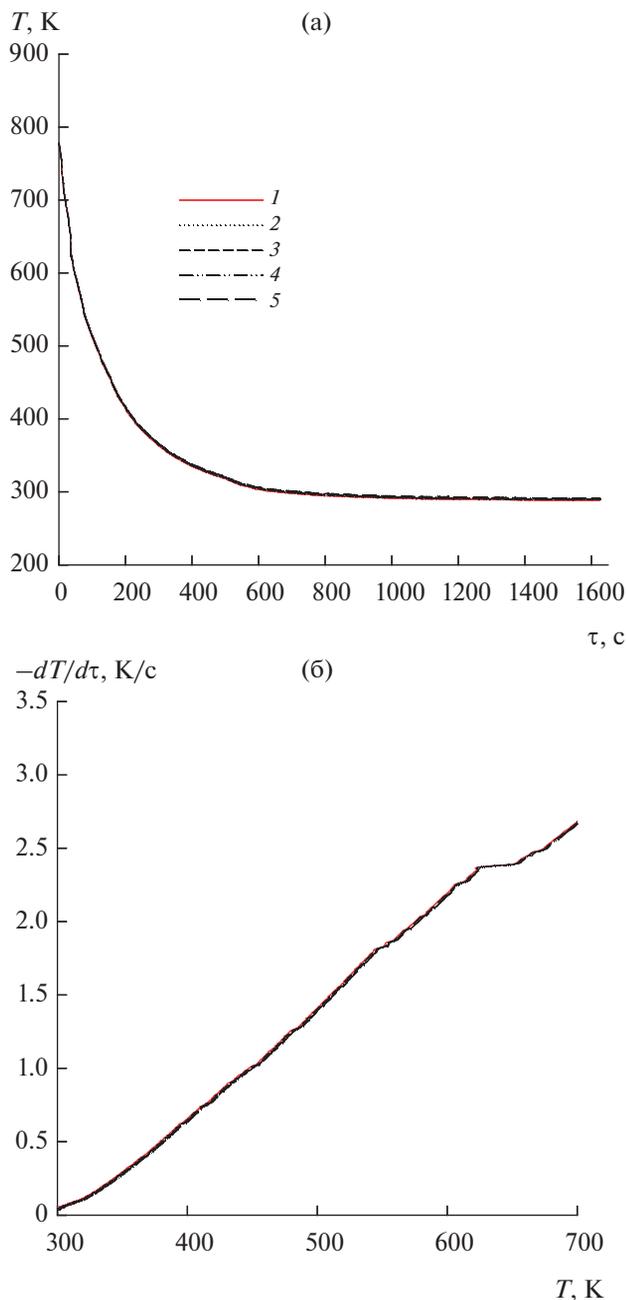


Рис. 1. Зависимости температуры от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов: 1 – эталона, 2 – сплава Mg + 0.1La, 3 – Mg + 0.5La, 4 – Mg + 5.0La, 5 – Mg + 10.0La.

ристики твердого тела. Метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов дает возможность с достоверной точностью определять температуру и тепловые эффекты без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоемкости веществ от температуры.

Исследования температурной зависимости теплоемкости сплавов проводились в режиме охлаждения с применением компьютерной техники и про-

граммы Sigma Plot. В качестве эталона использовался магний марки Mg90 (ГОСТ 804-62). Аппаратура и методы измерения ранее описаны в публикациях [13–22].

Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью программы “MS Excel”. Коэффициент корреляции $R \geq 0.995$, что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции. Для определения температуры использовался многоканальный цифровой термометр, который позволяет фиксировать результаты измерений прямо на компьютере в виде таблиц. Шаг измерения температуры составлял 0.1°C , временной интервал фиксации температуры – 10 с. Относительная ошибка измерения температуры равна $\pm 1\%$ в интервале от 40 до 400°C и $\pm 2.5\%$ – выше 400°C . Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%.

Сплавы для исследования получались в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) в интервале температур $750\text{--}850^\circ\text{C}$ из металлического магния марки Mg90 и металлического лантана. Содержание лантана в магнии составило до 10 мас. %. В качестве флюса при плавке сплавов применялся универсальный флюс марки ВИ-3. Из полученных сплавов в графитовую изложницу отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Для расчета теплоемкости сплавов необходимы данные о скоростях охлаждения образцов из сплавов и теплоемкости эталона. Термограммы исследуемых сплавов представлены на рис. 1а. Процессы охлаждения для всех исследованных образцов подобны. При охлаждении на кривых $T = f(\tau)$ для образцов из сплавов системы магний–лантан не обнаружено термических остановок, связанных с фазовым переходом или превращением.

Полученные зависимости температуры образцов от времени с достаточной точностью описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (1)$$

где a, b, p, k – постоянные величины для данного образца, τ – время охлаждения.

Кривые зависимостей скоростей охлаждения от температуры для сплавов системы Mg–La представлены на рис. 1б.

Дифференцируя уравнение (1) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2)$$

По данной формуле вычислены скорости охлаждения образцов из сплавов системы Mg–La и эталона. Результаты обработки кривых скоростей охлаждения сплавов системы Mg–La приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов a , b , p , k в уравнении (2) для сплавов системы Mg–La и эталона (Mg марки Mg90)

Содержание лантана в магнии, мас. %	a , К	$b \times 10^{-3}$, c^{-1}	p , К	$k \times 10^{-5}$, c^{-1}
Эталон (Mg)	432.05	7.02	309.29	5.17
0.1	432.05	7.02	310.79	5.14
0.5	432.05	7.02	310.29	5.15
5.0	432.05	7.02	311.19	5.13
10	432.06	7.02	312.09	5.12

Таблица 2. Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (3) для сплавов Mg–La и эталона

Содержание лантана в магнии, мас. %	a , Дж/(кг К)	b , Дж/(кг К ²)	$c \times 10^{-4}$, Дж/(кг К ³)	$d \times 10^{-7}$, Дж/(кг К ⁴)	R
Эталон (Mg)	862.614	0.607	–2.7	1.58	1.00
0.1	861.799	0.607	–2.7	1.58	0.999
0.5	858.486	0.607	–2.7	1.58	0.999
5.0	821.159	0.607	–2.7	1.58	0.999
10	789.684	0.607	–2.7	1.58	0.999

Удельная теплоемкость сплавов системы Mg–La вычислена по уравнению

$$C_p^0 = C_p^0 \frac{m_1}{m_2} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2},$$

где C_p^0 – удельная теплоемкость эталона; $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса образцов эталона; $m_2 = \rho_2 V_2$ – масса исследуемых образцов (ρ – плотность, г/см³; V – объем образца, см³); $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$, $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$ – скорости охлаждения образцов эталона и изучаемых сплавов, °С/с.

Получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов системы Mg–La и эталона, описываемые уравнением типа

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (3)$$

где a , b , c , d – эмпирические коэффициенты, найденные для каждого образца экспериментальным путем; T – температура, при которой определяется

значение теплоемкости образцов. Значения коэффициентов уравнения (3) представлены в табл. 2.

Результаты расчета температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов системы Mg–La приведены в табл. 3 и на рис. 2а.

В исследованном температурном интервале теплоемкость сплавов системы Mg–La с ростом температуры увеличивается, а с увеличением содержания лантана в магнии уменьшается.

С использованием экспериментально определенных скоростей охлаждения образцов из исследуемых сплавов и вычисленных данных о теплоемкости рассчитан коэффициент теплоотдачи для сплавов системы Mg–La и эталона по следующей формуле:

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

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К); T – средняя температура образца за время $d\tau$; T_0 – температура окружающей среды, К; S – площадь

Таблица 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг К)) сплавов Mg–La и эталона

Содержание лантана в магнии, мас. %	T , К				
	300	400	500	600	700
Эталон (Mg)	1024.68	1072.33	1118.36	1163.74	1209.41
0.1	1023.86	1071.51	1117.55	1162.93	1208.59
0.5	1020.55	1068.20	1114.24	1159.61	1205.28
5.0	983.22	1030.87	1076.91	1122.29	1167.95
10	941.75	989.40	1035.43	1080.81	1126.48

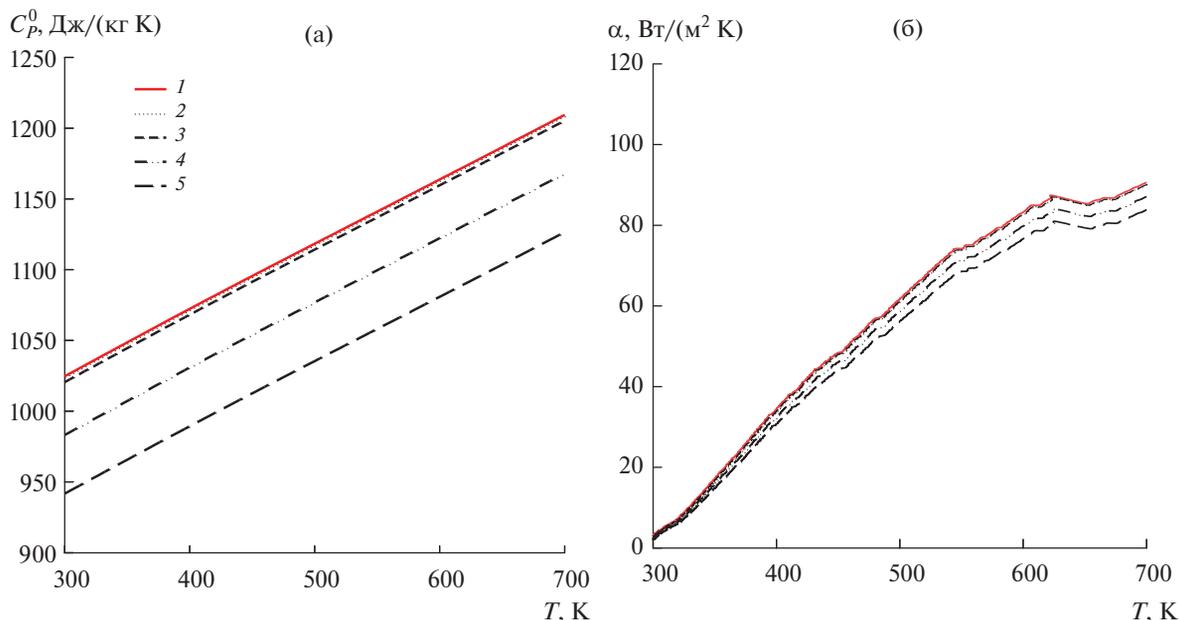


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б): 1–5 – см. рис. 1.

поверхности образца, см²; C_p^0 – удельная теплоемкость исследуемого образца (Дж/(кг К)) массой m (г).

Температурные зависимости коэффициента теплоотдачи сплавов системы Mg–La и эталона

представлены на рис. 2б. С ростом содержания лантана в магнии коэффициент теплоотдачи уменьшается.

Для расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса

Таблица 4. Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов Mg–La и эталона

Содержание лантана в магнии, мас. %	T, K				
	300	400	500	600	700
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг				
Эталон (Mg)	1.8948	106.7625	216.3064	330.4133	449.0644
0.1	1.8933	106.6795	216.1419	330.1673	448.7369
0.5	1.8871	106.342	215.4732	329.1672	447.4056
5.0	1.8181	102.5403	207.9387	317.9001	432.4057
10	1.7414	98.31605	199.5670	305.3809	415.7390
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг К)				
Эталон (Mg)	0.0063	0.3076	0.5519	0.7598	0.9426
0.1	0.0063	0.3074	0.5515	0.7592	0.9419
0.5	0.0063	0.3064	0.5498	0.7569	0.9391
5.0	0.0060	0.2955	0.5305	0.7308	0.9072
10	0.0058	0.2833	0.5090	0.7018	0.8718
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг				
Эталон (Mg)	-0.0058	-16.3147	-59.6647	-125.502	-210.804
0.1	-0.0058	-16.3019	-59.6186	-125.406	-210.645
0.5	-0.0058	-16.2499	-59.4309	-125.016	-209.997
5.0	-0.0056	-15.6640	-57.3161	-120.62	-202.696
10	-0.0053	-15.0129	-54.9663	-115.737	-194.584

сплавов системы Mg–La использованы интегралы от удельной теплоемкости (3):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4),$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3),$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] =$$

$$= [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)],$$

где $T_0 = 298.15$ К.

Результаты расчета изменений температурных зависимостей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса через 100 К представлены в табл. 4.

Энтальпия и энтропия сплавов Mg–La с увеличением содержания лантана уменьшаются, а с ростом температуры растут. Энергия Гиббса имеет обратную зависимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены полиномы температурных зависимостей теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для сплавов системы Mg–La с коэффициентом корреляции $R = 0.999$.

2. Показано, что с ростом температуры удельная теплоемкость и коэффициент теплоотдачи сплавов увеличиваются.

3. С увеличением содержания лантана в магнии удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия уменьшаются, а значение энергии Гиббса растет. С ростом температуры указанные параметры увеличиваются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996–2001. Т. 1–3.
2. *Эйдензон М.А.* Магний. М.: Metallurgy, 1969. 352 с.
3. Магниеые сплавы для современной техники. Сб. науч. тр. М.: Наука, 1992. 192 с.
4. *Портной К.И., Лебедев А.Л.* Магниеые сплавы. Свойства и технология. Спр. М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1952. 736 с.
5. *Белоусов Н.Н.* Плавка и разливка сплавов цветных металлов. Л.: Машиностроение, 1981. 80 с.
6. *Липницкий А.М., Морозов И.В.* Технология цветного литья. Л.: Mashgiz, 1986. 224 с.
7. *Воздвиженский В.М.* Литейные сплавы и технология их выплавки в машиностроении. М.: Машиностроение, 1984. 432 с.
8. *Рейнор Г.В.* Металловедение магния и его сплавов. Пер с англ. М.: Metallurgy, 1964. 487 с.
9. *Элли Е.Ф.* Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов. М.: Metallurgy, 1972. 488 с.
10. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Спр. изд. М.: Metallurgy, 1989. 384 с.
11. *Старк Б.В.* Явления нагрева в муфельных печах // Журнал русского металлургического общества. 1926. № 2. С. 184.
12. *Иванцов Г.П.* Нагрев металла (теория и методы расчета). Свердловск. М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1948. 191 с.
13. *Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Джураева М.Ш., Сафаров А.Г.* Влияние добавок галлия на теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого сплава АЖ5К10 // Изв. СПб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). 2021. № 59. С. 66.
14. *Ганиев И.Н., Окилов Ш.Ш., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш.* Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с калием // Вестн. Каз. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2021. Т. 77. № 1. С. 24.
15. *Ганиев И.Н., Содикова С.С., Якубов У.Ш., Алиханова С.Д.* Влияние алюминия на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций цинка // Ползуновский вестник. 2021. № 3. С. 208.
16. *Ганиев И.Н., Абдулаков А.П., Джайлоев Д.Х., Якубов У.Ш., Сафаров А.Г., Абулхаев В.Д.* Влияние добавок висмута на теплофизические и термодинамические свойства алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (Алдрей) // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23. № 1. С. 86.
17. *Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Махмадизода М.М., Сафаров А.Г., Ганиева Н.И.* Влияние стронция на температурную зависимость удельной теплоемкости и изменения термодинамических функций сплава АЖ5К10 // Вестн. СПб. гос. ун-та технологии и дизайна. Сер. 1: Естественные и технические науки. 2018. № 3. С. 61.
18. *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. Т. 59. № 1. С. 55.
19. *Ганиев И.Н., Окилов Ш.Ш., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш.* Влияние добавок натрия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 // Вестн. СПб. гос. ун-та технологии и дизайна. Сер. 1: Естественные и технические науки. 2021. № 1. С. 89.
20. *Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Асоев М.Дж., Якубов У.Ш., Одинаев Ф.Р., Кабутов К.* Термодинамические функции сплавов системы Al–Sn // Химия. Экология. Урбанистика. 2021. Т. 2021. № 1. С. 410.
21. *Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Асоев М.Дж., Якубов У.Ш., Кабутов К.* Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Al–Sn // Вестн. Сиб. гос. индустр. ун-та. 2021. № 1(35). С. 35.
22. *Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Якубов У.Ш., Сафаров А.Г., Курбонова М.З.* Влияние литья на удельную теплоемкость и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1 // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 55.

УДК 536.212.2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ–ВАНАДИЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2023 г. Э. Р. Ахтямов¹, В. И. Горбатов^{2,3}, А. Д. Ивлиев^{4,5,*}, В. Ф. Полев², А. А. Куриченко²¹Институт УралНИИстром, г. Челябинск, Россия²ФГБОУ ВО Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия³ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия⁴ФГБОУ ВО Российский государственный профессионально-педагогический университет, г. Екатеринбург, Россия⁵НЧОУ ВО “Технический университет УГМК”, г. Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия

*E-mail: ad_i48@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Представлены сведения о температуропроводностях, удельных теплоемкостях, теплопроводностях и удельных электрических сопротивлениях 21 сплава системы никель–ванадий. Установлено, что перенос теплоты в сплавах NiV осуществляется в основном электронами. Характер температурных изменений изученных свойств показывает, что в исследованном диапазоне температур существенно различаются теплофизические характеристики образцов, находящихся в состоянии твердых растворов и интерметаллических соединений. Причиной этого является зависимость энергетической структуры коллективизированных электронов от состава системы и от температуры. Показано, что по мере нагрева расширяется область концентраций, в пределах которой обеспечивается взаимная растворимость компонентов. Правило Нордгейма для изученных сплавов выполняется при температурах, близких к температуре плавления, и свидетельствует о зависимости плотности состояний коллективизированных электронов от концентрации компонентов.

DOI: 10.31857/S0040364423010027

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы никель–ванадий (Ni–V) все более широко используются в различных отраслях машиностроения. Данные сплавы обладают рядом полезных качеств, к которым относятся коррозионная стойкость, жаропрочность и ряд других.

К настоящему времени получены сведения о свойствах сплавов для некоторых конкретных концентраций компонентов, соответствующих тем или иным практическим потребностям [1–3]. Однако с единых позиций свойства системы изучены не были. В данной работе предпринята попытка детально рассмотреть высокотемпературные теплофизические свойства сплавов Ni–V в широком диапазоне концентраций.

Ванадий и никель принадлежат к побочным подгруппам пятой и восьмой групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Свойства атомов этих элементов отличаются достаточно заметно. Отметим, что атомные объемы их отличаются на 20% [4]. При повышенных температурах никель имеет гранецентрированный кубический (ГЦК) тип кристаллической решетки, а ванадий – объемноцентрированный (ОЦК) [5]. Естественно, что диаграмма состояний данной системы слож-

на и еще не известна во всех деталях [4, 6]. Тем не менее установлено, что области твердых растворов, как обычно, располагаются вблизи чистых компонентов. Так, со стороны никеля эта область при 700 К составляет 15 ат. %, а при 1500 К достигает 43 ат. % ванадия. Со стороны ванадия область твердых растворов при 700 К составляет примерно 3–4 ат. %, а при 1500 К – до 24 ат. % никеля. Ниже 1320 К в промежутке между границами предельной растворимости чистых компонентов Ni и V образуют интерметаллические соединения Ni₈V, Ni₃V, Ni₂V и NiV₃. В частности, вблизи концентрации ванадия, равной 67 ат. %, формируется так называемая σ-фаза [4, 6], имеющая широкую область гомогенности (от 55 до 75 ат. % ванадия). В этой фазе сплавы обладают большей хрупкостью и меньшей жаропрочностью. Слева и справа на концентрационной диаграмме σ-фаза окружена широкими двухфазными областями ее равновесного сосуществования с твердыми растворами и интерметаллидами.

Таким образом, рассматриваемая система представляет собой набор материалов различной структуры, обладающих неодинаковыми свойствами и имеющих специфические физические механизмы переноса и накопления теплоты.

Состав исследуемых образцов

№ образца	V, ат. %	V, вес. %
1	1.72	1.5
2	3.53	3.08
3	5.15	4.5
4	6.82	6
5	8.54	7.5
6	10.03	8.82
7	11.84	10.44
8	13.42	11.86
9	15.14	13.41
10	17.54	15.58
11	21.15	18.9
12	25	22.4
13	27.8	25
14	33	30
15	36.4	33.2
16	40	36.6
17	49	45.5
18	62	58.6
19	76.02	69.7
20	78.8	76.3
21	88	86.4

Целью работы является получение комплекса экспериментальных данных о теплофизических свойствах сплавов системы Ni–V в широком диапазоне высоких температур и концентраций. Кроме того, предполагается проанализировать полученные экспериментальные результаты и установить основные механизмы накопления и передачи теплоты в изученных веществах.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В настоящей работе исследованы сплавы бинарной системы никель–ванадий (Ni–V), содержащие ванадия в которых представлено в таблице.

Исследуемые материалы изготавливались в отделе прецизионных сплавов и монокристаллов Института физики металлов УрО РАН. Для их приготовления использовались высокочистые материалы: ванадий марки ВЭЛ-1 (99.95 вес. %, примеси: Fe – 0.01%, Si – 0.01%, C – 0.01%, Ni – 0.01%, Cu – 0.01%) и никель Н-0 (99.98 вес. %, примеси: Co – 0.003%, Fe – 0.001%, Cu – 0.001%, C – 0.003%).

Сплавы выплавлялись в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере гелия. Для улучшения гомогенизации при выплавке проводился трехкратный переплав с последующей разливкой в алюминиевую

изложницу диаметром 12 мм. Затем производились тщательный весовой контроль слитка и химический анализ полученного сплава на основные компоненты.

Образцы для исследований теплофизических и электрических свойств вырезались из одного слитка конкретного состава электроискровым методом с постоянным охлаждением в масле. Для определения температуропроводности образцы имели форму плоскопараллельных дисков диаметром 10–12 мм и толщиной 0.4–1.7 мм. Для измерения удельного электросопротивления образцы вырезались в форме параллелепипедов с размерами $1.5 \times 1.5 \times 16$ мм³. Изготовленные образцы подвергались дополнительной ручной шлифовке до блеска. Готовые образцы перед загрузкой в измерительную ячейку исследовались под микроскопом на отсутствие трещин.

Линейные размеры образцов при комнатной температуре контролировались с помощью вертикального оптического длиномера ИЗВ-1, имеющего цену деления 1 мкм. Отклонения от средних размеров не превышали 0.005 мм.

Исследования температуропроводности a и относительной теплоемкости $C_{уд}$ выполнялись на двух оригинальных экспериментальных установках, работающих по методу температурных волн [7]. Для возбуждения температурных волн на первой установке использовалось модулированное по амплитуде излучение инфракрасного лазера [8], а на второй – модулированный по амплитуде ускоряющего напряжения поток электронов, испускаемых нагретым катодом [9]. Средняя квадратичная относительная погрешность измерения a составила 2–3%, относительной теплоемкости – 4%. Частота модуляции (частота температурной волны) выбиралась из диапазона 4–64 Гц. Измерения выполнены в диапазоне температур от 800 К до температуры плавления в вакууме и в атмосфере высокочистого гелия.

Удельное электросопротивление ρ исследовалось при постоянном токе на установке, принцип действия которой основан на законе Ома [10]. Средняя квадратичная относительная погрешность измерения ρ составила 2%. Измерения выполнены в атмосфере высокочистого гелия в диапазоне температур от 300 К до температуры плавления.

Средние температуры образцов в установке для измерения теплофизических свойств с помощью лазерного излучения и в установке для измерения электросопротивления изменялись с помощью электропечей сопротивления.

Оценка средней температуры производилась с помощью термопар. Погрешность этой оценки составляет примерно 2% [11].

Эксперименты проводились в режиме термодублирования со средней скоростью нагрева и охлаждения, не превышающей 3 К/мин. Перед

измерениями образцы в течение 8 ч нагревались до $T = 1400$ К и затем медленно охлаждались до комнатной температуры.

Определение абсолютной удельной теплоемкости и привязка к ней результатов измерений относительной теплоемкости проводились на основе экспериментальных данных, полученных в результате дифференциального термического анализа исследуемого сплава на приборе “Netzsch STA 449 C Jupiter”. Погрешность измерения теплоемкости — около 2%. В качестве материала с известной теплоемкостью использовался сапфир.

Теплопроводность λ рассчитывалась по определению температуропроводности [12]: $\lambda = aC^{\gamma D}\rho$ на основании сведений о температуропроводности a , удельной теплоемкости $C^{\gamma D}$ и плотности ρ . Плотность сплавов известной концентрации оценивалась расчетным путем по аддитивному правилу.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 1а показаны политермы температуропроводности чистого никеля и твердых растворов сплавов Ni–V для концентраций ванадия не выше 6.82 ат. %. Диапазон температур соответствует парамагнитному состоянию материалов [6]. Характер представленных политерм является типичным для металлических материалов, произведенных на основе переходных металлов. Зависимость температуропроводности от температуры T носит в основном неубывающий характер. Температуропроводность чистого никеля близка к справочным значениям [13]. Некоторое падение $a(T)$ чистого никеля (кривая 1) при самых высоких температурах, возможно, связано с проявлением процессов предплавления, приводящих к увеличению рассеяния носителей энергии.

Политермы температуропроводности твердых растворов Ni–V, имеющих большую долю ванадия (рис. 1б), в окрестности температуры 1100 К обнаруживают нерегулярность. Подобного типа нерегулярность возникает еще только на температурных зависимостях теплоемкости; на политермах удельного электросопротивления она не видна. Данный факт позволяет считать, что ее происхождение связано с локальным дополнительным вкладом в теплоемкость, возникающим при данных температурах [14].

Температуропроводность следующей группы сплавов представлена на рис. 1в. Поведение политерм $a(T)$ согласуется с фазовой диаграммой [6]: ниже 1150–1350 К эти вещества — многофазные системы, выше — твердые растворы. Фазовый переход отмечен яркой ступенчатой аномалией.

Как отмечалось выше, область концентраций, в пределах которой существуют твердые растворы со стороны ванадия, достаточно узка. На рис. 1г

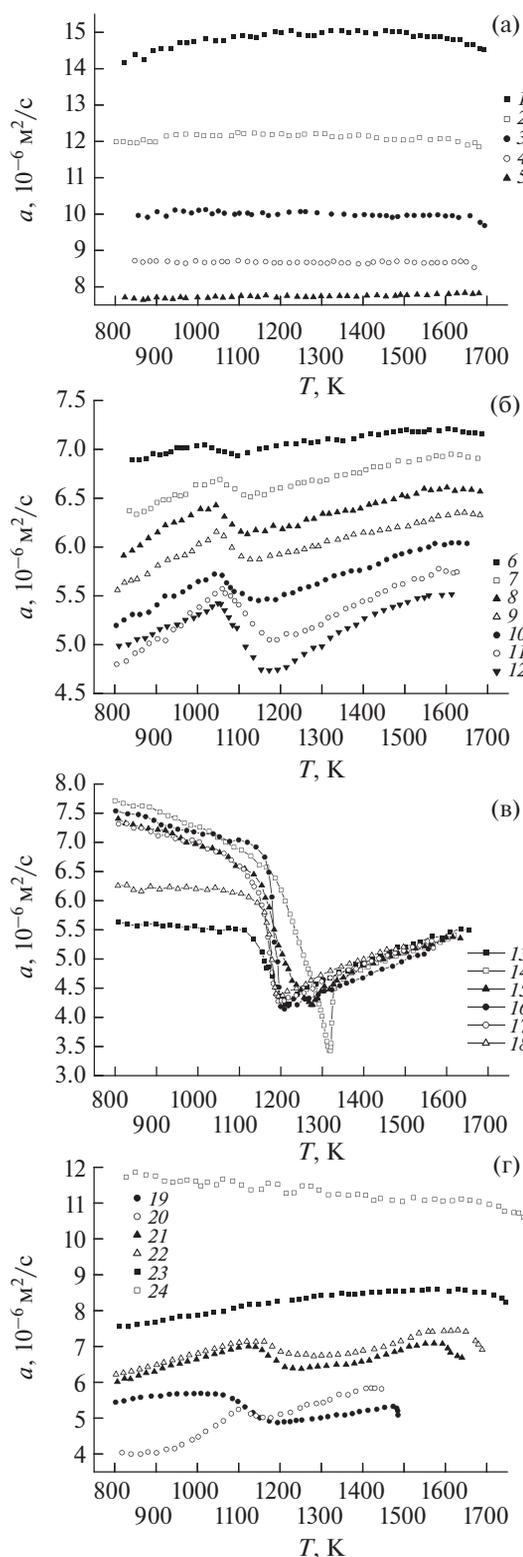


Рис. 1. Температурная зависимость температуропроводности сплавов Ni–V (а): 1 — чистый Ni, 2 — 1.72, 3 — 3.53, 4 — 5.15, 5 — 6.82 ат. % V; (б): 6 — 8.54, 7 — 10.03, 8 — 11.84, 9 — 13.42, 10 — 15.14, 11 — 17.54, 12 — 18.08 ат. % V; (в): 13 — 21.15, 14 — 25, 15 — 27.8, 16 — 32.99, 17 — 36.4, 18 — 40 ат. % V; (г): 19 — 49, 20 — 62, 21 — 76.02, 22 — 78.8, 23 — 88 ат. % V, 24 — чистый V.

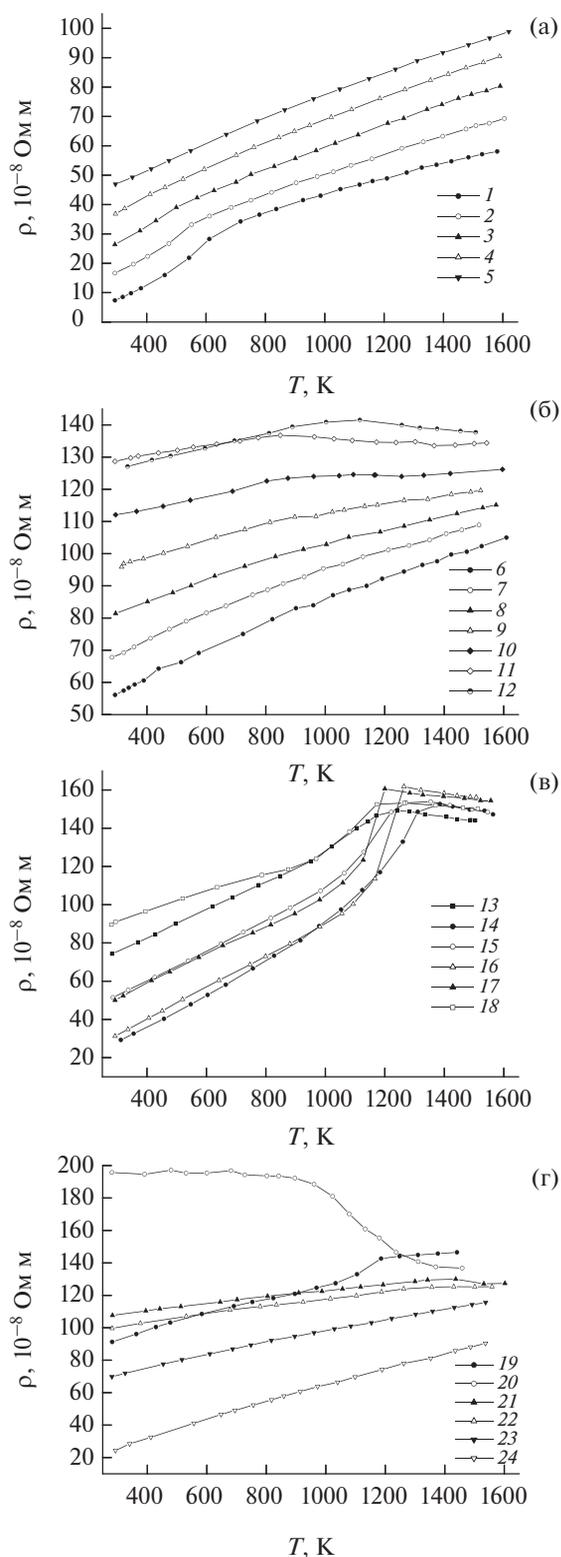


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления сплавов Ni-V (а): 1 – чистый Ni, 2 – 1.72, 3 – 3.53, 4 – 5.15, 5 – 6.82 ат. % V; (б): 6 – 8.54, 7 – 10.03, 8 – 11.84, 9 – 13.42, 10 – 15.14, 11 – 17.54, 12 – 18.08 ат. % V; (в): 13 – 21.15, 14 – 25, 15 – 27.8, 16 – 33, 17 – 36.4, 18 – 40 ат. % V; (г): 19 – 49, 20 – 62, 21 – 76.02, 22 – 78.8, 23 – 88 ат. % V, 24 – чистый V.

представлены результаты исследования температуропроводности сплавов для образцов, концентрация ванадия в которых составляет 49 ат. % и более. Температуропроводность чистого ванадия (кривая 24) близка к справочным данным [13]. Сплав с содержанием ванадия 88 ат. % (кривая 23) проявляет свойства, характерные для твердого раствора, хотя, в соответствии с фазовой диаграммой, ниже 1300 К в нем должны образоваться интерметаллиды [6], что должно было бы отразиться на поведении температурной зависимости $a(T)$. Остальные сплавы, температуропроводность которых представлена на рис. 1г, относятся к многофазным материалам. Ступенчатые аномалии на политермах $a(T)$ при температурах 1050–1250 и 1550–1750 К согласуются с фазовой диаграммой [6].

Теперь рассмотрим поведение политерм удельного электрического сопротивления. На рис. 2а, 2б показаны результаты экспериментов для образцов с содержанием ванадия от 0 до 18 ат. % (кривые 1–5). Можно отметить, что при концентрациях V ниже 15 ат. % эти политермы в основном имеют типичный вид, характерный для переходных металлов. На политерме $\rho(T)$ чистого никеля вблизи 650 К прослеживается перегиб, соответствующий температуре Кюри [13]. Однако при более высоких концентрациях V (кривые 10–12) политермы имеют пологий вид; наблюдается “эффект насыщения” сопротивления с ростом температуры.

Дальнейшее увеличение концентрации ванадия приводит к тому, что на политермах $\rho(T)$ прослеживаются участки с полупроводниковым типом зависимости – происходит падение ρ с ростом температуры (рис. 2в, 2г, кривые 13–19).

При дальнейшем росте концентрации ванадия (кривые 21–24) политермы вновь приобретают вид, характерный для переходных металлов. Значения удельных электросопротивлений чистых никеля и ванадия близки к справочным данным [13].

Общая характеристика полученных результатов. Характер изменения политерм $a(T)$ и $\rho(T)$ носит взаимосогласованный характер. Для твердых растворов поведение изученных свойств соответствует таковому для переходных металлов. В областях концентраций существования интерметаллидов температурные изменения свойств носят специфический характер и демонстрируют аномалии. Представляет интерес выяснение вопроса о том, каковы физические причины, приводящие к появлению температурных зависимостей подобного типа.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проанализируем кинетические свойства изученных сплавов. Оценки электронного вклада в теплопроводность в соответствии с законом Видемана–Франца [15] показывают, что перенос

энергии в твердых растворах Ni–V осуществляется в основном электронами. Это позволяет при обсуждении полученных результатов рассматривать в первую очередь электронные свойства. Кроме того, магнитное рассеяние, как и магнитный вклад в прочие характеристики, заметно только для чистого никеля ниже температуры 700 К. Вопрос о роли магнетизма в свойствах никеля и других переходных металлов многократно рассматривался [16], и потому в данной статье эта тема опускается. Таким образом, говоря о взаимодействии носителей заряда и энергии с рассеивающими факторами, будем иметь в виду два механизма: примесный и фононный.

Интерметаллические системы. Соединение Ni₈V существует ниже 800 К (при концентрации ванадия вблизи 11 ат. %) [6]. Данная концентрация соответствует ГЦК-структуре неупорядоченного сплава [6, 17]. Результаты настоящих исследований (рис. 2б, кривые 7 и 8) показывают, что фазовый переход от Ni₈V к твердому раствору на основе никеля не сопровождается появлением аномалий. В температурной области существования упорядоченной фазы и при более высоких температурах политерма $\rho(T)$ соответствуют таковым для переходных металлов. Иными словами, в целом электронная система сплава стабильна и не претерпевает заметных изменений. Тем не менее ниже при изучении свойств твердых растворов эта группа сплавов еще будет рассмотрена.

Интерметаллид Ni₃V образуется ниже 1320 К при концентрациях ванадия около 25 ат. %. Фазовая граница существования Ni₃V имеет куполообразную форму и простирается при 800 К от 15 до 33 ат. % V [6]. В данной области концентраций соединение имеет теплофизические и электрические свойства, существенно отличающиеся от свойств переходных металлов (рис. 1в, 2в). Температурные зависимости свойств соединений Ni₂V (33 ат. % V) имеют аналогичный вид, что свидетельствует и об одностипных причинах, вызывающих эти особенности. Особенности таковы. Температуропроводность данных сплавов ниже температуры фазового перехода монотонно падает при нагреве. Фазовый переход в область твердого раствора сопровождается скачкообразным еще более резким снижением. Величина скачка колеблется от 20 до 50%, достигая максимальной величины для концентрации ванадия 25 ат. %. Вслед за этим в области температур твердого раствора происходит заметное увеличение температуропроводности.

Электрическое сопротивление ведет себя “обратным” образом: возрастает, приближаясь к температуре фазового перехода, в процессе перехода испытывает заметный скачок вверх, а затем в области твердого раствора снижается, демонстрируя свойства полупроводника. Величина скачка сопротивления составляет несколько десятков про-

центов, достигая максимального значения 50% при концентрации ванадия 33 ат. %. Температуры точек экстремумов изученных политерм для рассматриваемых сплавов совпадают с фазовой диаграммой [6].

Соединение Ni₃V является, наверное, самым изученным в данной системе сплавов, о чем говорит обширная библиография. Тем не менее многие детали процесса фазового перехода от интерметаллида к твердому раствору остаются неясными. В первую очередь это относится к электронному энергетическому спектру [18–21]. Имеющиеся расчеты показывают, что энергетический спектр коллективизированных электронов состоит из нескольких полос, электроны в которых обладают неодинаковой эффективной массой.

При анализе явлений переноса реальную сложную систему электронов представляют в виде системы, состоящей из двух полос, т.е. используют модель Мотта [15]. В соответствии с моделью Мотта, перенос заряда и энергии осуществляют в основном легкие электроны (они обозначаются как *s*-электроны). При рассеянии на фонах вероятны переходы легких электронов в состояния, где их эффективная масса велика (в *d*-состояния). За счет этих переходов проводимость многополосной системы электронов снижается, а ρ увеличивается по сравнению с простыми металлами. Вероятности переходов определяются, в частности, зависимостями плотностей электронных состояний *d*-электронов $N_d(W)$ и *s*-электронов $N_s(W)$ от энергии *W* вблизи химического потенциала η (т.е. при $W = \eta$) [22]. По оценке Займана [15]:

$$\rho \approx \rho_{ss} N_d(\eta) / N_s(\eta), \quad (1)$$

где ρ_{ss} – удельное электрическое сопротивление, рассчитанное для одной *s*-полосы. Если выражение (1) используется для оценки вклада фононной составляющей ($\rho = \rho_L$) при высоких температурах, то для ρ_{ss} следует взять, например, формулу Блоха [23]

$$\rho_{ss}(T) = \frac{(3\pi^2)^{1/3} \pi^3 \hbar^3}{4e^2 k} \frac{N^{1/3}}{n_a^{2/3} \theta_R^2 m_A V^{1/3}} T, \quad (2)$$

где n_a – число электронов проводимости на атом, m_A – масса иона, N – число ионов в объеме *V*, θ_R – кинетическая температура Дебая для электросопротивления, k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, T – температура. Формула (2) справедлива в том случае, когда температура проводника больше, чем температура Дебая. Этому условию удовлетворяют рассматриваемые в статье никель, ванадий и их сплавы [13, 20]. В соответствии с данной моделью вид температурной зависимости удельного электросопротивления определяется, во-первых, соотношением (2), т.е. изменяется пропорционально температуре, а во-вторых, свой-

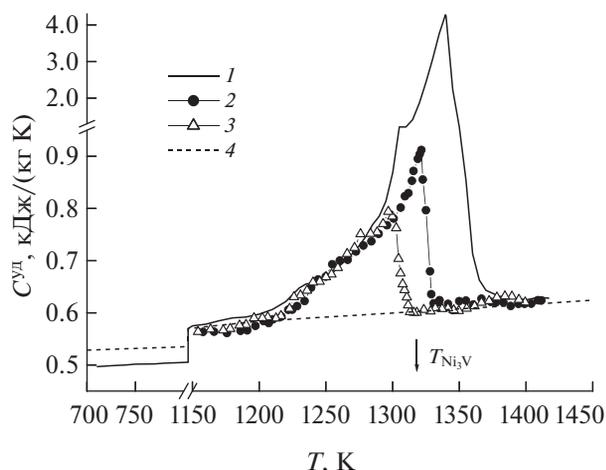


Рис. 3. Политермы удельной теплоемкости сплава Ni–25 ат. % V: 1 – ДСК; 2, 3 – метод плоских температурных волн (нагрев–охлаждение); 4 – расчет по правилу Неймана–Коппа.

ствами плотностей состояний электронов. Можно предположить, что данная модель применима и для многополосной системы коллективизированных электронов в рассматриваемых сплавах.

Результаты настоящей работы показывают, что в упорядоченной фазе (при низких температурах) уровень химического потенциала электронов приходится на минимум плотности состояний [20]. Именно это объясняет тот факт, что удельное сопротивление Ni_3V и Ni_2V имеет сравнительно малые значения при комнатной температуре (см. рис. 2в), а температуропроводность, наоборот, имеет наибольшие значения (см. рис. 1в). По мере повышения температуры происходит деформация плотности состояний, и эффективная величина рассеивающего потенциала за счет sd -рассеяния (1) возрастает [15, 16, 24, 25]. Вследствие чего наблюдаются рост $\rho(T)$ и падение $\alpha(T)$. Скачкообразное изменение этих свойств при фазовом переходе в твердый раствор связано, возможно, с образованием узкой щели вблизи химического потенциала, т.е. со снижением концентрации и плотности состояний s -электронов. При температуре более 1400 К происходит стабилизация электрического сопротивления. Это сказывается в виде некоторого замедления роста температуропроводности. При этих температурах неоднородности плотности состояний (если они еще имеются) становятся сравнимыми с величиной тепловой энергии электронов. Таким образом, в рассматриваемых материалах структурный переход в состояние твердого раствора сопровождается резкими изменениями параметров энергетического спектра электронов.

Рассматриваемый фазовый переход обладает гистерезисом свойств. Это говорит о том, что дан-

ный структурный переход является переходом первого рода [26]. Гистерезис зафиксирован при изучении всех свойств. Изменения свойств при этом фазовом переходе носят взаимосогласованный характер.

В данной статье дополнительно рассмотрены особенности изменения удельной теплоемкости и теплопроводности сплава Ni_3V .

На рис. 3 представлены результаты исследования теплоемкости сплава методами дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) и температурных волн. Расчет теплоемкости (точнее, приращения энтальпии) в методе ДСК производился на основании регистрируемого изменения температуры образца по отношению к эталону. Поэтому результат, полученный для окрестности температуры структурного превращения, содержит вклад, определяемый кинетическими процессами (тем, что составляет микроскопическое содержание понятия “теплоемкость”), и содержит конфигурационный вклад (то, что составляет микроскопическое содержание понятия “теплота фазового перехода”). В методе температурных волн за счет малой амплитуды колебаний температуры образца (не более 2 К [7]) и достаточно высокой частоты температурной волны регистрируется в основном кинетический вклад, что позволяет определить именно теплоемкость [27].

Результаты (рис. 3) показывают, что температуры фазовых превращений, установленные в обоих экспериментах, совпадают в пределах погрешности измерений (ДСК использовался в режиме нагрева образца со скоростью 20 К/мин). Теплоемкость, измеренная методом температурных волн, испытывает скачок, резко снижаясь примерно вдвое. В температурном интервале существования твердого раствора она возвращается к значениям, рассчитанным по аддитивному правилу (правилу Неймана–Коппа) для сплава данной концентрации ванадия (линия 4). В упорядоченном состоянии расчет по аддитивному правилу дает чуть большее значение, чем эксперимент, однако с учетом погрешностей измерений и расчета можно считать эти результаты совпадающими.

Рассмотрим поведение коэффициента теплопроводности (рис. 4). Расчет, выполненный на основании результатов экспериментов, показывает, что в окрестности температуры 1310 К зависимость $\lambda(T)$ испытывает скачок. При этом ход температурной зависимости теплопроводности изменяется: до перехода теплопроводность снижается при нагреве, после перехода она возрастает. Об этом свидетельствует и электронная составляющая теплопроводности $\lambda_e(T)$, рассчитанная по закону Видемана–Франца с использованием числа Лоренца [15]. Данная особенность имеет, следовательно, электронную природу и подтверждает вывод о значительных изменениях электронной

энергетической структуры сплава при фазовом переходе. Попутно отметим, что рассчитанные значения $\lambda(T)$ ниже 1100 К в пределах погрешностей измерений и расчета согласуются с результатами экспериментальной работы [28].

Конкретный вид аномалии, представленной на рис. 4 в интервале температур 1240–1330 К, нельзя считать установленным точно. Дело в том, что все составляющие, на основании которых выполнен расчет, испытывают в этой области температур скачкообразные изменения. Измерения проведены в квазистационарных или динамических условиях, из-за чего могут быть заметны погрешности, связанные с инерционностью средств измерения. Во-вторых, сама температура отнесения для каждого свойства также измеряется с ошибкой. Все это вместе существенно увеличивает погрешность расчетов. Такой погрешности нет в областях температур, где свойства изменяются достаточно плавно.

При дальнейшем повышении концентрации ванадия в сплавах образуется σ -фаза – состояние со сложной кристаллической структурой тетрагонального типа. Данное состояние обладает широкой областью гомогенности, расположенной от 55 до 75 ат. % V [6]. В настоящей работе материалы данного типа представлены одним сплавом с содержанием ванадия 62 ат. %. Его свойства существенно отличаются от свойств других сплавов [3]. В низкотемпературной части данный материал имеет наименьшее значение температуропроводности среди всех сплавов системы никель–ванадий (см. рис. 1г) и, соответственно, самое высокое электрическое сопротивление (см. рис. 2г). В интервале температур 1000–1200 К происходит плавный фазовый переход от одной модификации σ -фазы (низкотемпературной) к другой (высокотемпературной). Этот переход сопровождается локальным максимумом температуропроводности, в окрестности которого происходит излом температурной зависимости: при нагреве температуропроводность более круто увеличивается. Удельное электрическое сопротивление при этом ступенчато снижается и приобретает значение, соответствующее прочим сплавам близких составов.

Из сопоставления экспериментальных данных по $a(T)$, $\rho(T)$, а также и рассчитанной зависимости $\lambda(T)$ можно сделать вывод о том, что и для этого сплава рассматриваемые свойства коррелируют. Иными словами, основная причина изменения кинетических характеристик – трансформация энергетического спектра электронов, происходящая при повышении температуры. Отсутствие надежных данных о плотности электронных состояний не позволяет сделать конкретные выводы. Можно предположить, однако, что модель (1), (2) оказывается справедливой и в данном случае. Тогда в низкотемпературной фазе нагрев сплава

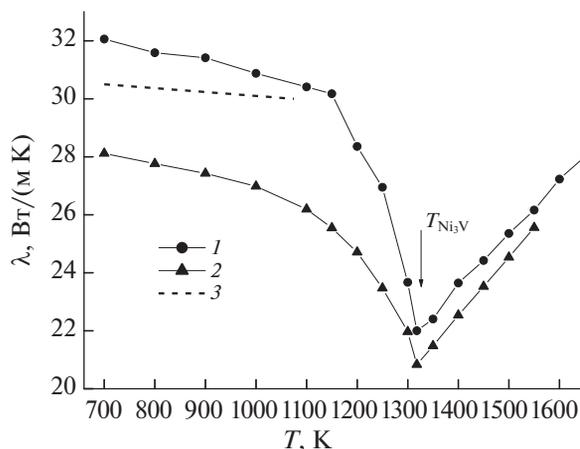


Рис. 4. Политермы коэффициента теплопроводности сплава Ni–25 ат. % V: 1 – полная теплопроводность, 2 – электронная составляющая, 3 – данные [28].

должен сопровождаться изменением $N_d(\eta)/N_s(\eta)$ обратно пропорционально T . Такая зависимость для металлов нетипична. В высокотемпературной фазе характер изменения кинетических характеристик с ростом температуры приобретает вид, более характерный для металлов.

Дальнейшее повышение концентрации ванадия приводит к образованию еще одного интерметаллида – NiV_3 . Данная область концентраций соответствует примерно 75 ат. % V. В настоящей работе исследовано два сплава, соответствующих данной концентрации, с содержанием ванадия 76.02 и 78.8 ат. %. Свойства их весьма близки. Температуропроводность в основном возрастает, испытывая некоторое ступенчатое снижение в окрестности температур 1050–1200 К (см. рис. 1г). Удельное электросопротивление монотонно возрастает (рис. 2г), не обнаруживая в пределах погрешности измерения аномальных областей. Зависимость $\rho(T)$ характеризуется отрицательной кривизной. Такой вид зависимости описывается моделью (1), (2) и свидетельствует о снижении плотности состояний тяжелых электронов при нагреве. Фазовый переход в состояние твердого раствора происходит в окрестности 1170 К [3], что близко к температурам аномалий, зафиксированных при исследовании температуропроводности. Однако данный переход связан с изменением характеристик решетки и не сопровождается сколь-либо заметным изменением параметров рассеяния, вследствие чего на зависимости $\rho(T)$ аномалия не обнаружена. В целом исследованные характеристики NiV_3 оказались близки к свойствам металлов.

Твердые растворы. Как уже отмечалось, твердые растворы образуются вблизи чистых компонентов сплавов. Экспериментально установлено, что и для данных диапазонов концентраций ха-

рактарно, как и в прочих случаях, наличие взаимосвязи исследованных параметров. В частности, теплоперенос обусловлен в основном электронами. Это позволяет считать, что основные особенности температурных зависимостей также определяются свойствами электронов.

Политермы удельного электрического сопротивления сплавов, относящиеся к твердым растворам, представлены на рис. 2а, 2б и 2г. По мере удаления от чистых компонентов область твердых растворов перемещается в более высокотемпературный диапазон. Практически все рассматриваемые зависимости по существу однотипны: возрастание электросопротивления происходит почти по линейному закону и сопровождается отрицательной кривизной, т.е. по мере роста сопротивления скорость его изменения снижается. Данный экспериментальный результат находится в согласии с моделью (1), (2). Отклонение $\rho(T)$ от линейной зависимости связано со снижением при нагреве плотности состояний тяжелых электронов. Подобные процессы протекают и в других сплавах переходных металлов [29]. Исключением из данного правила оказываются три политермы: для 8.54, 10.03 и 11.84 ат. % ванадия (рис. 2б). Они, в отличие от прочих, обнаруживают эффект насыщения и возможного падения сопротивления при возрастании температур выше 800 К. Данная область концентраций при температурах ниже 800 К соответствует интерметаллиду Ni_8V , который при более высоких температурах должен переходить в твердый раствор [6].

Общие теплопроводности твердых растворов так же, как и их электронные составляющие, слегка нарастают при нагреве. Температуропроводность, как известно, определяется не только теплопроводностью, но и теплоемкостью вещества, которая по мере нагрева возрастает. Поэто-

му политермы $a(T)$ имеют вид почти горизонтальных линий. В зависимости от интенсивности роста теплоемкостей некоторые из политерм температуропроводности приобретают возрастающий или спадающий характер (см. рис. 1а, 1б, 1г).

Особый интерес вызывает рассмотрение концентрационных зависимостей (рис. 5, 6). При низких температурах это линии, немонотонно изменяющиеся при росте концентрации ванадия. Как следует из вышеизложенного, такой ход зависимостей связан с образованием в сплавах интерметаллических соединений, свойства которых (в том числе и электронные) существенно зависят от концентрации компонентов. Однако по мере повышения температуры эти различия исчезают. Характер концентрационных зависимостей все более стремится к типичной для твердых металлических растворов кривой Нордгейма [15]. Это свидетельствует о том, что вблизи температуры плавления (1400 К) электронные структуры всех изученных сплавов становятся более однородными, и с точки зрения анализа кинетических явлений они принадлежат к твердым растворам. Особые свойства интерметаллидов при высоких температурах не проявляются.

Сделанный вывод противоречит данным диаграммы состояния [4, 6], в соответствии с которыми промежуточная между ГЦК- и ОЦК-решетками σ -фаза существует во всей области твердого состояния. Максимумы концентрационных зависимостей электросопротивления и температуропроводности при высоких температурах приходятся на область концентраций 25–30 ат. % ванадия. Это говорит о том, что и максимум плотности состояний тяжелых электронов (1) соответствует примерно этим же значениям концентраций.

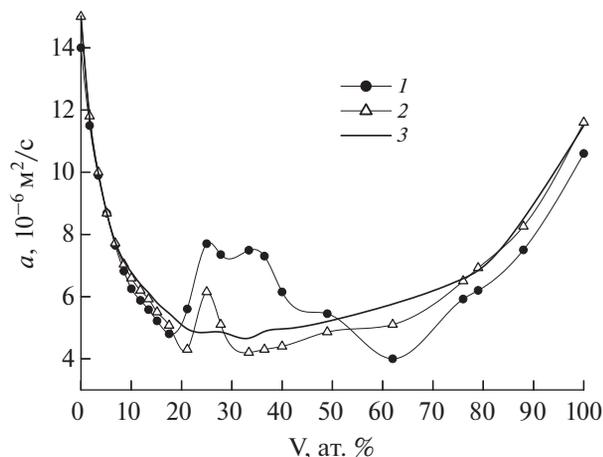


Рис. 5. Концентрационные зависимости температуропроводности при различных температурах: 1 – 800 К, 2 – 1200, 3 – 1400.

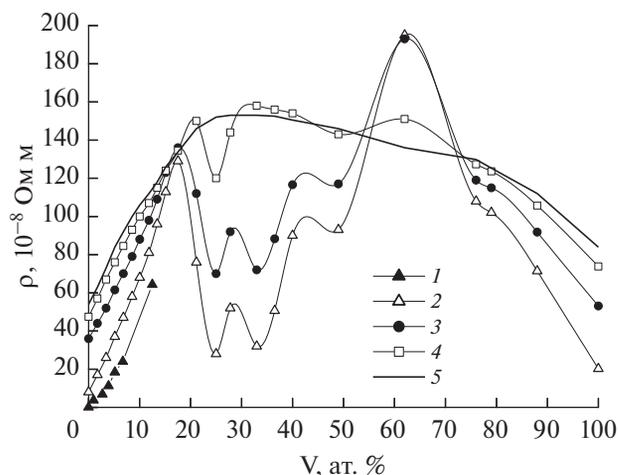


Рис. 6. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления при различных температурах: 1 – 4.2 К [30], 2 – 300, 3 – 800, 4 – 1200, 5 – 1400.

Для области твердых растворов ванадия в никеле можно оценить долю фононной составляющей в удельном электросопротивлении. Имеются литературные данные [30] о величинах ρ этих сплавов при температуре 4.2 К (рис. 6). Фононная составляющая при 4.2 К оказывается мала [15], поэтому результаты измерения [30] позволяют оценить примесный вклад ρ_r . В соответствии с правилом Маттиссена [15], общее сопротивление в рассматриваемой модели можно представить как сумму фононного ρ_L и примесного вкладов

$$\rho = \rho_L + \rho_r. \quad (3)$$

Пренебрегая изменением ρ_r с ростом температуры, оценим ρ_L в соответствии с (3). Расчет показывает, что при 300 К фононная составляющая возрастает по мере увеличения концентрации ванадия. Этот рост происходит от значения 7×10^{-8} до примерно 20×10^{-8} Ом м в интервале концентраций от 0 до 7 ат. % ванадия. Данная область относится к твердым растворам [6]. При дальнейшем возрастании концентрации ванадия до 12 ат. % величина фононной составляющей остается примерно постоянной. Область концентраций от примерно 7 до 12 ат. % ванадия соответствует интерметаллиду Ni_8V [6]. Выше температуры 800 К, когда все рассматриваемые сплавы являются твердыми растворами, различие в особенностях изменения ρ_L от концентрации сохраняется. В области твердых растворов (выше 800 К) рост концентрации ванадия от 7 до 12 ат. % приводит к снижению фононной составляющей. Данное снижение вблизи температуры плавления достигает 20–30%. Это свидетельствует о концентрационных изменениях электронной структуры, которая на основании (1), (2) определяется следующим соотношением:

$$\rho_L \sim \frac{1}{n_a^{3/2}} \frac{N_d(\eta)}{N_s(\eta)}. \quad (4)$$

Иными словами, в данной области концентраций электронная структура (4) обнаруживает количественные изменения.

Температурные зависимости фононной составляющей имеют вид, типичный для переходных металлов: рост ρ сопровождается отрицательной кривизной и свидетельствует о снижении плотности состояний тяжелых электронов при нагреве. Именно фононный компонент определяет общий вид зависимостей $\rho(T)$ данных сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые представлены сведения о результатах экспериментального исследования температуропроводностей, удельных теплоемкостей, удельных электрических сопротивлений, а также расчетные результаты для общих и электронных теплопроводностей 21 сплава

системы Ni–V в широком диапазоне высоких температур. Данные результаты охватывают как концентрационные области существования твердых растворов, так и все известные на сегодняшний день соединения системы никель–ванадий. Информация о свойствах получена в рамках единых экспериментальных методик для всех исследованных образцов.

Установлено, что перенос теплоты во всех исследованных сплавах осуществляется в основном электронной системой. Следовательно, особенности поведения кинетических свойств связаны со свойствами системы коллективизированных электронов. Эти особенности могут быть объяснены на основании модели двухполосной проводимости (модели Мотта). В соответствии с этой моделью температурные и концентрационные зависимости изученных свойств свидетельствуют о значительных различиях в энергетической структуре коллективизированных электронов у твердых растворов и у соединений Ni и V в низкотемпературной части исследованного диапазона. Однако по мере повышения температуры эти различия становятся малозаметными, вследствие чего поведение кинетических характеристик всех сплавов вблизи температуры плавления становится близко к свойствам твердых растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полев В.Ф., Старцева М.И., Горбатов В.И., Глаголева Ю.В., Коршунов И.Г. Тепловые и электрические свойства сплавов Ni–V при высоких температурах // ФММ. 2012. Т. 113. № 1. С. 43.
2. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Полев В.Ф., Коршунов И.Г. Электросопротивление и термоЭДС сплавов $Ni_{75}V_{25}$, $Ni_{72}V_{28}$ и $Ni_{67}V_{33}$ (ат. %) при высоких температурах // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 576.
3. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Полев В.Ф., Куриченко А.А., Коршунов И.Г., Жиялков А.Ю. Теплофизические свойства σ -фазы в системе Ni–V при высоких температурах // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 713.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. В 4-х т. Т. 2. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. 982 с.
5. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Спр. В 3-х т. Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
7. Ивлиев А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771.
8. Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Мешков В.В., Гой С.А. Методика ГСССД МЭ 207–2013. Методика экспериментального исследования температуропроводности конденсированных материалов с использованием температурных волн. ГСССД. Аттестат № 207. – Деп. в ФГУП “Стандартинформ”. 20.03.2013. № 902а–2013 кк.

9. Горбатов В.И., Полев В.Ф., Корицунов И.Г., Талуц С.Г. Температуропроводность железа при высоких температурах // ТВТ. 2012. Т. 50. № 2. С. 313.
10. Ивлиев А.Д., Черноскутов М.Ю., Мешков В.В. Методика экспериментального определения электрического сопротивления металлических проводников в диапазоне температур от 300 К до 2000 К. ГСССД. Аттестат № 274 (Методика ГСССД. № 274–2018). – Деп. в ФГУП “ВНИИМС”. 26.06. 2018. № 266–2018 кк.
11. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремина А.К. и др. Температурные измерения. Спр. / Под ред. Геращенко О.А. Киев: Наукова думка, 1989. 704 с.
12. Ивлиев А.Д. Физика. СПб.: Лань, 2022. 676 с.
13. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
14. Ивлиев А.Д. Теплоемкость конденсированных материалов при высоких температурах. Микроскопические модели. В кн.: Информационно-сенсорные системы в теплофизических исследованиях. Сб. науч. ст. В 2-х т. Т. 1. Тамбов: Изд. центр ФГБОУ ВО “ТГТУ”, 2018. С. 48.
15. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.
16. Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 472 с.
17. Mikalopas J., Turchi P.E.A., Sluiter M., Sterne P.A. A First Principles Examination of Phase Stability in FCC-Based Ni–V Substitutional Alloys // MRS Online Proc. Library. 1990. V. 186. P. 83.
18. Finel A., Barrachin M., Caudron R., Francois A. Effective Pairwise Interactions in Ni₃V // NSSE. 1994. V. 256. (Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives). P. 215.
19. Wolverton C., Zunger A. First-principles Theory of Short-range Order, Electronic Excitations, and Spin Polarization in Ni–V and Pd–V Alloys // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 12. P. 8813.
20. Zhao Y., Qi L., Jin Y., Wang K., Tian J., Han P. The Structural, Elastic, Electronic Properties and Debye Temperature of D0₂₂–Ni₃V under Pressure from First-principles // J. Alloys Compounds. 2015. V. 647. P. 1104.
21. Johnson D.D., Smirnov A.V., Staunton J.B., Pinski F.J., Shelton W.A. Temperature-induced Configurational Excitations for Predicting Thermodynamic and Mechanical Properties of Alloys // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 18. P. R11917.
22. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
23. Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470 с.
24. Обухов А.Г., Волошинский А.Н. Кинетические явления в металлах и сплавах. Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 1998. 297 с.
25. Циовкин Ю.Ю., Вишнеков Л.Ю., Волошинский А.Н. Приближение когерентного потенциала для двухполосной модели проводимости в переходных металлах // ФММ. 1991. № 8. С. 76.
26. Уайт Р., Джебелл Т. Дальний порядок в твердых телах. М.: Мир, 1982. 448 с.
27. Зарецкий Е.Б. “Замороженная” теплоемкость и теплота фазового перехода. Титан // ТВТ. 1982. Т. 20. № 3. С. 471.
28. Satoshi Semboshi, Hiroyuki Tsuda, Yasuyuki Kaneno, Akihiro Iwase, Takayuki Takasugi. Thermal Conductivity of Ni₃V–Ni₃Al Pseudo-binary Alloys // Intermetallics. 2015. V. 59. P. 1.
29. Ивлиев А.Д., Черноскутов М.Ю., Мешков В.В., Куриченко А.А. Теплофизические свойства твердых растворов иттрий–гольмий в интервале температур от комнатных до 1400 К // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 336.
30. Amighian J. Magnetocrystalline Anisotropy Nickel–Vanadium Alloys. Presented in Candidature for the Degree of Doctor of Philosophy. Durham University, 1975. P. 123.

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОГЛАСОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ ОСМИЯ

© 2023 г. [Л. Р. Фокин], Е. Ю. Кулямина*, В. Ю. Зицерман

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: kulyamina.elena@gmail.com

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 10.08.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

С учетом большого объема новых данных пересмотрен расчет кривой плавления осмия совместно с определением его теплоты плавления. Новые результаты заметно лучше согласуются с данными квантово-механического расчета. Существенно, что параметр наклона для кривой плавления совместим с новой оценкой теплоты плавления, которая оказалась примерно вдвое меньше принятого в справочной литературе значения. Показано, что детальный анализ Периодической системы Менделеева подтверждает сделанный выбор энтропии и теплоты плавления.

DOI: 10.31857/S0040364423010064

ВВЕДЕНИЕ

В [1] предложена априорная оценка кривой плавления Os практически в отсутствие каких-либо термодинамических данных в точке плавления. Даже сведения о плотности твердой фазы в 2015 г. были доступны лишь до температуры 1300 К [2]. В известной степени интерес к проблеме был связан с возможностью опираться на результаты обширных исследований калорических свойств металлов платиновой группы (проведенных в 70-е годы прошлого века в ИВТАНе [3]), что внушало надежду извлечь из них параметры кривой плавления посредством согласования разнородных данных.

И действительно, при анализе всей совокупности данных авторы нашли необходимую для этих целей корреляцию [4]

$$C_p/\beta = f(H_T^0 - H_0^0), \quad (1)$$

где C_p, β – теплоемкость и объемный коэффициент теплового расширения (КТР); $H_T^0 - H_0^0$ – инкремент энтальпии, табулированный в [3]; $f(x)$ – линейная функция. Основанная на (1) экстраполяция позволила рассчитать КТР и объем твердой фазы в точке плавления и далее с использованием ряда термодинамических тождеств выйти на оценку кривой плавления. Далекая экстраполяция (примерно на 2000 К в отсутствие данных о КТР при $T > 1300\text{K}$), а также включение процедуры [5, 6] в схему расчета теплоты и энтропии плавления существенно ограничили точность и надежность результата [1]¹.

За прошедшие с момента публикации [1] годы общая картина с доступностью и объемом необходимых для прогнозирования данных заметно изменилась. Прежде всего, опубликованы [9] результаты прецизионных дилатометрических измерений в интервале 1600–2600 К, заметно приближенном к точке плавления, что существенно повышает надежность экстраполяции. Во-вторых, появилась ясность с возможным интервалом значений начального наклона кривой. Первопринципный подход на основе так называемого Z-метода расчета фазового равновесия в рамках квантовой молекулярной динамики [7] дал для этой величины значение 49.5 К/ГПа, а выполненный спустя четыре года методом алмазных наковален эксперимент – 58.0 К/ГПа [8]. Наконец, в работе [10] показано, что принятая в справочной литературе величина 58 кДж/моль для теплоты плавления Os, согласующаяся с корреляцией [5, 6], чуть ли не вдвое завышена, если учесть связь между этой величиной и доступными экспериментальными данными о поверхностном натяжении жидкой фазы. Дополнительным аргументом к уменьшению справочной величины для Os послужило измерение теплоты плавления Re, давшее значение 34 кДж/моль, что именно вдвое меньше, чем прогнозируемая, согласно [5, 6], величина 69 кДж/моль. Очевидно, что пересмотр значений теплоты плавления требует аналогичного пересмотра энтропии плавления ΔS_m .

¹ Полученная цифра 40 К/ГПа для начального наклона кривой плавления хотя и занижена, отличается не столь значительно от доступных сейчас значений: ~50 К/ГПа из квантово-механического расчета [7] и ~60 К/ГПа из эксперимента [8].

В целом существенное расширение и пересмотр доступных данных делают актуальным ревизию метода и результатов работы [1]. При этом, помимо прогнозирования наклона кривой плавления, здесь решается проблема согласования этой величины с энтропией плавления и рассматривается обоснованность перехода к новой оценке теплоты и энтропии плавления O_s [10].

ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Первым этапом расчета кривой плавления, как и в прежней работе [1], служит использование данных по КТР для определения объема твердой фазы во всем интервале вплоть до точки плавления. В данной работе в качестве исходных приняты результаты дилатометрии [9], представленные в виде средних значений линейного КТР

$$\bar{\alpha} = \alpha_0 + \kappa \Delta T, \quad (2)$$

где $\alpha_0 = 3.958 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 1.138 \times 10^{-9} \text{ K}^{-2}$, $\Delta T = (T - 293) \text{ K}$, и КТР определен по данным о длине образца l_T, l_0 при температурах T, T_0 , $\Delta T = T - T_0$:

$$\bar{\alpha} = \frac{l_T - l_0}{l_0 \Delta T}.$$

Здесь и далее принято, что $T_0 = 293 \text{ K}$. Формула (2), приведенная в работе [9], аппроксимирует данные измерений в интервале 1600–2600 К. От этих величин нетрудно перейти к данным для объемного КТР

$$\beta = 3 \frac{\bar{\alpha} + \kappa \Delta T}{1 + \bar{\alpha} \Delta T}, \quad (3)$$

где

$$\beta = V^{-1} \frac{dV}{dT} = \frac{d \ln V}{dT}$$

– объемный КТР (причем истинное, а не среднее значение).

Далее, следуя намеченной в [1] линии, рассчитанные данные [9] экстраполируются на температуры $T > 2600 \text{ K}$ и вплоть до точки плавления $T_m = 3320 \text{ K}^2$. Как и в [1], использован метод Цагарейшвили [4], основанный на связи КТР с калорическими свойствами:

$$\frac{C_p}{\beta} = A - B(H_T^0 - H_0^0). \quad (4)$$

Константы $A > 0$, $B > 0$ в уравнении (4) находятся из обработки данных в интервале 1600–2600 К, где имеются одновременно значения КТР [9] и энталь-

пии [3]. Значения параметров в уравнении (4) $A = 1542.925 \text{ кДж моль}^{-1}$, $B = 2.425$. Используя найденные значения КТР при $T > 2600 \text{ K}$, можно рассчитать объем твердой фазы вплоть до точки плавления

$$V_T = V_{2600} \left[1 + \int_{2600}^T \beta(x) dx \right],$$

где в качестве опорной принята температура 2600 К, для которой объем вычислен по данным дилатометрии [9]. Итоговые результаты расчета, полученные методом [4], приведены в табл. 1. Приближенные оценки в точке плавления: $\beta_m = 31.82 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $V_m = 8.987 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$. Для КТР оценка получена по (3), а для объема с помощью экстраполяции данных дилатометрии $V_T = V_{293} [1 + 3\bar{\alpha}(T - 293)]$.

Полученную экстраполяцией оценку КТР уместно сопоставить со значением, которое дает так называемый критерий Пиктэ, прогнозирующий примерное постоянство произведения $\beta_m T_m$ для разных веществ. В [12], где подробно рассмотрен этот вопрос, показано (со ссылкой на Грюнайзена), что критерий должен включать среднее значение КТР в интервале от нуля до точки плавления. Там же приведена для группы металлов, включая Os, оценка $\bar{\beta}_m T_m = 0.053\text{--}0.055$. Если среднее значение КТР определить, экстраполируя результаты измерений [9] до точки плавления, можно получить значение $\bar{\beta}_m T_m = 0.074$. Подобное расхождение для метода, предложенного еще в 1879 г., представляется вполне допустимым, тем более что в исходной форме критерий дает значение $\beta_m T_m = 32.67 \times 10^{-6} \times 3320 = 0.108$, практически совпадающее с принятой на то время оценкой.

СКАЧОК ОБЪЕМА И НАЧАЛЬНЫЙ НАКЛОН КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ

Для дальнейшего анализа потребуются два параметра из предыдущего расчета – β_m и V_m . Кроме них, в качестве определяющего параметра принимается энтропия плавления ΔS_m , вариация которой, помимо определения кривой плавления, позволит сделать выбор между возможными значениями: оценкой по методу Чеховского–Каца [5, 6] или предложенным в работе [10].

Поскольку наклон линии плавления определяется из уравнения Клаузиуса–Клапейрона

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_m = \left(\frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \right)_{p \rightarrow 0},$$

ключевую роль в анализе играет функциональная зависимость между скачками энтропии и объема при плавлении $\Delta S_m (\Delta V_m)$, нахождению которой

² Это значение нужно для согласования с данными [3], более точное значение 3400 К принято в [11].

Таблица 1. Термодинамические свойства твердой фазы, рассчитанные с экстраполяцией до точки плавления

T, K	$H_T^0 - H_0^0,$ кДж моль ⁻¹	$C_p,$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$C_p/\beta,$ кДж моль ⁻¹	$\beta \times 10^6, K^{-1}$	$V_m \times 10^6,$ м ³ моль ⁻¹
1600	40.769	30.11	1458.111	20.65	8.602
1700	43.809	30.71	1441.107	21.31	8.620
1800	46.912	31.35	1426.296	21.98	8.639
1900	50.081	32.04	1415.194	22.64	8.658
2000	53.320	32.75	1406.183	23.29	8.678
2100	56.633	33.49	1398.330	23.95	8.699
2200	60.020	34.25	1391.711	24.61	8.720
2300	63.483	35.02	1386.382	25.26	8.741
2400	67.023	35.79	1381.320	25.91	8.764
2500	70.640	36.55	1376.130	26.56	8.787
2600	74.334	37.31	1371.187	27.21	8.811
2700	78.102	38.06	<i>1353.567</i>	<i>28.12</i>	<i>8.835</i>
2800	81.944	38.79	<i>1344.252</i>	<i>28.86</i>	<i>8.860</i>
2900	85.859	39.50	<i>1334.760</i>	<i>29.59</i>	<i>8.886</i>
3000	89.843	40.19	<i>1325.101</i>	<i>30.33</i>	<i>8.913</i>
3100	93.896	40.86	<i>1315.274</i>	<i>31.07</i>	<i>8.940</i>
3200	98.014	41.51	<i>1305.290</i>	<i>31.80</i>	<i>8.967</i>
3300	102.196	42.13	<i>1295.151</i>	<i>32.53</i>	<i>8.996</i>
3320	103.040	42.25	<i>1293.105</i>	<i>32.67</i>	<i>9.001</i>

Примечание. Экстраполированные данные выделены курсивом.

посвящена обширная литература [13–17]. Начиная с работы Стишова и др. [13] и его последователей (подробная библиография приведена в [14, 15]), признано, что в пределе $\Delta V_m \rightarrow 0$ энтропия плавления не зависит от природы вещества и определяется простой формулой $\Delta S_m = R \ln 2$. Более того, в пределах группы однотипных веществ (например, в пределах группы элементов таблицы Менделеева) имеет место линейная зависимость

$$\Delta S_m = R \ln 2 + \xi \Delta V_m \quad (5)$$

с параметром наклона ξ , который можно отыскать из экспериментальных данных в пределах данной группы. В частности, линейная зависимость $\Delta S_m (\Delta V_m)$ среди 3d-элементов в таблице Менделеева использовалась в [18] для оценки скачка объема ΔV_m при плавлении титана.

Существенный шаг в применении корреляции Стишова [13, 14] сделал Андерсон [17], выразив наклон ξ линии (5) через физические характеристики твердой фазы:

$$\Delta S_m = R \ln 2 + \beta_m B_m \Delta V_m,$$

где введен новый параметр $B_m = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^m$ – изотермический модуль упругости при температуре

плавления. При комнатной температуре его измерения проводились неоднократно. В [19], помимо собственных данных, приведена сводка полученных ранее результатов в интервале от 395 до 462 ГПа. В [19, 20] измерения проведены в широком диапазоне температур вплоть до 3000 К. Относительно слабый температурный ход B_T позволил представить его линейной зависимостью

$$B_T = B_{T=300} + \frac{dB}{dT} (T - 300)$$

с параметрами, приведенными в табл. 2. В точке плавления модуль B_m определен с довольно высокой точностью. При среднем значении $B_m = 262$ ГПа отклонения достигают ± 8 ГПа или примерно 3%.

Поэтому наклон линии плавления (начальный наклон при $p \rightarrow 0$), определяемый по соотношению

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_m = \frac{1 - R \ln 2 / \Delta S_m}{B_m \beta_m}, \quad (6)$$

зависит в основном от принятого значения энтропии плавления, так как оба параметра в знаменателе рассчитаны с хорошей точностью.

Таблица 2. Изотермический модуль упругости – температурная зависимость

Источник	$B_{T=300}$, ГПа	$\frac{dB}{dT}$, ГПа/К	B_m , ГПа
[20]	435	-0.06	254
[19]	421	-0.05	270

Помимо параметра (6), интерес представляет и относительная величина скачка объема, определяемая соотношением

$$\frac{\Delta V_m}{V_m} = \frac{\Delta S_m}{V_m} \left(\frac{dT}{dp} \right)_m = \frac{\Delta S_m}{B_m \beta_m V_m} \left(1 - \frac{R \ln 2}{\Delta S_m} \right). \quad (7)$$

Хотя эта величина недоступна из эксперимента, хорошо установлен “коридор” ее возможных значений – примерно от 3 до 7% [21], что дает дополнительную возможность контроля термодинамической согласованности.

СОГЛАСОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

После выбора значений КТР, объема и модуля упругости соотношения (6), (7) позволяют выявить влияние принятых значений энтропии плавления. Из результатов, приведенных в табл. 3, можно сразу сделать ряд качественных выводов. Прежде всего, при значении $\Delta S_m = 9.8$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, рекомендованном в [10], соответствующая оценка наклона (6) дает величину, исключительно близкую к результату первопринципного расчета [7]. Вполне реалистичной оказывается и оценка скачка объема [21]. Следует отметить, что принятое в расчете исходное значение ΔS_m получено в работе [10] только на основе данных о поверхностных свойствах, т.е. без всякого учета возможных характеристик плавления.

Напротив, приняв значение $\Delta S_m = 19$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, что соответствует общепринятой оценке теплоты плавления 57.85 кДж моль⁻¹, приходим к существенному завышению наклона кривой плавления и абсолютно нереальному значению скачка объема. Этот результат в сочетании с представленными ранее заключениями [10] убедительно подтверждает необходимость пересмотра справочной величины.

Таблица 3. Оценка параметров кривой плавления в зависимости от принятого значения ΔS_m

ΔS_m , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	7	8	9	9.8	11	13	19
$\left(\frac{dT}{dp} \right)_m$, К/ГПа	20.6	32.7	42.0	48.1	55.6	65.0	81.4
$\Delta V_m/V_m$, %	1.6	2.9	4.2	5.2	6.8	9.4	17.2

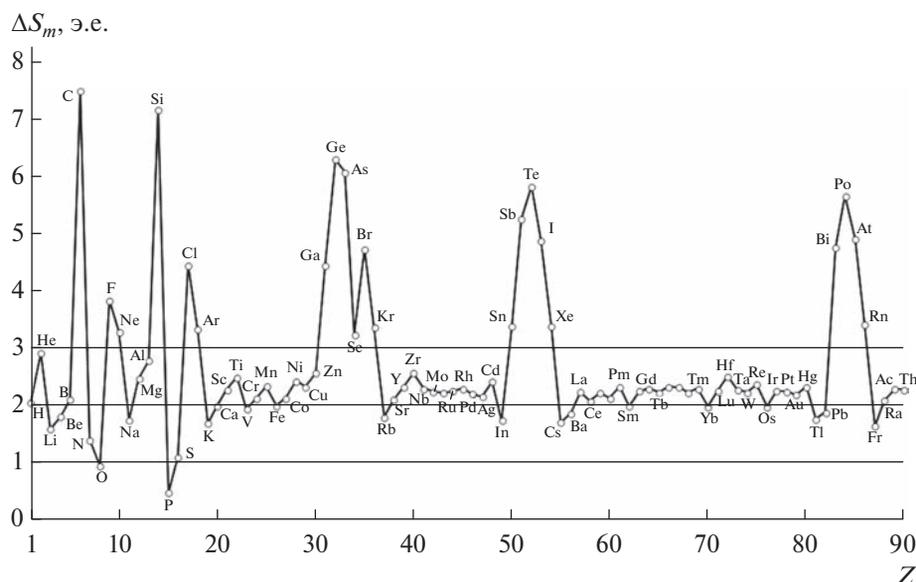
Приведенные в табл. 3 данные позволяют оценить и возможный диапазон значений ΔS_m , который ранее [10] был оценен в 30%, примерно от 7 до 13 Дж моль⁻¹ К⁻¹. Значению $\Delta S_m = 7$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ соответствует величина наклона 22.4 К/ГПа, что вдвое меньше прежней оценки [1], не говоря уже о достаточно надежных данных [8, 9]. Подобное значение примерно в 20 К/ГПа приводилось ранее в работе [22], где в расчете применялся метод функционала плотности. Однако столь малое значение, как показано авторами [7], связано с ошибкой в определении параметра Грюнайзена, использованного при переходе от теоретических расчетов уравнения состояния к построению кривой плавления.

Можно отклонить также значение $\Delta S_m = 8$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, которое дает существенное занижение наклона, и $\Delta S_m = 13$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, которое дает нереальное завышение скачка объема в 10%. В качестве приемлемых значений ΔS_m оправдано считать лишь 9 и 11 Дж моль⁻¹ К⁻¹. Первое из них дает примерно то же значение наклона, что и в [1], а второе приходится на середину интервала между данными эксперимента [8] и квантово-механического расчета [7]. Тем самым удалось заметно сузить неопределенность оценки [10] до величины 10%.

Принятые значения параметров: $B_m = 262$ ГПа, $\beta_m = 32.7 \times 10^{-6}$ К⁻¹, $V_m = 9.001$ см³ моль⁻¹.

В итоге принятое значение $\Delta S_m = 9.8$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ делает необходимым пересмотр справочной величины теплоты плавления: вместо 57.85 кДж моль⁻¹ следует принять заметно сниженное значение 32 кДж моль⁻¹ при оценке неопределенности в 10%.

Дополнительный фактор, обычно учитываемый при выборе термохимических констант, это положение элемента в Периодической таблице, позволяющее опираться на данные для других элементов. Так, в работе [10] необходимость в пересмотре $\Delta H_m(\text{Os})$ была инициирована новыми результатами, полученными для Re, соседнего с Os элемента в таблице Менделеева. В отсутствие экспериментальных данных принималась величина $\Delta H_m(\text{Re}) = 69$ кДж моль⁻¹ на основе той же корреляции [5, 6]. Последующие измерения ме-



Энтропия плавления элементов таблицы Менделеева по данным [15] в пределах $Z = 1-90$; не указаны положения Tc, Pr, Nd, Eu, Dy, Ho, Er.

тодом левитационной калориметрии дали вдвое меньшее значение ($34.4 \text{ кДж моль}^{-1}$), что породило сомнения в универсальности корреляции и в конечном итоге привело авторов к новой оценке и для $\Delta H_m(\text{Os})$. По сути, эта аналогия оправдана, если принять равенство или близость энтропий плавления обоих элементов. Для Re с учетом его температуры плавления (3458 К) значение $\Delta S_m(\text{Re}) \approx 10 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, что почти совпадает с оценкой для Os [10].

Арблестер в недавней работе [23], скорректировав всю систему термодинамических данных для Os, постарался обосновать противоположный вывод об отсутствии какой-либо связи между элементами седьмой и восьмой групп в таблице Менделеева и принял значение $\Delta H_m(\text{Os}) = 68 \text{ кДж моль}^{-1}$, близкое к оценке [1]. Разрешить это противоречие может детализация зависимости $\Delta S_m(Z)$ (где Z – порядковый номер элемента), которая носит достаточно сложный характер из-за выраженной периодичности теплоты и температуры плавления. В грубом приближении (правило Кромптона) для всех элементов значение $\Delta S_m = 2 \text{ э.е.}^3$, или $8.37 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, хотя в действительности эта величина в пределах таблицы Менделеева варьируется заметно и может достигать 7 э.е.

Приведенная в монографии [15] функциональная зависимость $\Delta S_m(Z)$ (рисунок), помимо больших осцилляций, одновременно воспроизводит участки с малым изменением величины.

³ Под энтропийной единицей (э.е.) понимается величина, равная кал/(моль К), что соответствует $4.184 \text{ Дж}/(\text{моль К})$.

Так, в интервале изменения Z от 55 до 82 (часть шестого периода от Cs до Pb) точки на кривой попадают в узкий интервал от 1.7 до 2.5 э.е. Именно в этом интервале оказываются и точки для Os ($Z = 76$) и Re ($Z = 75$), что оправдывает перенос значений ΔS_m . Кроме того, сами значения оказались близки к 2 э.е., т.е. к $8 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, что в свою очередь близко к новым значениям $10 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. В то же время наличие единой зависимости $\Delta S_m(Z)$ позволяет достаточно уверенно принять оценку $\Delta S_m(\text{Os})$ с пересмотром справочной величины теплоты плавления. Разумеется, приведенные аргументы, основанные на ходе энтропии плавления в пределах таблицы Менделеева, лишь подтверждают выполненные расчеты, согласующие термодинамические данные Os в точке плавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализирован и согласован большой объем данных для термодинамических свойств осмия, включая тепловое расширение, calorические свойства твердой фазы, параметры точки плавления. В результате совместной обработки удалось получить достаточно надежные оценки наклона кривой плавления и теплоты плавления. Оценка наклона хорошо согласуется с данными эксперимента и квантово-механического расчета. Что же касается теплоты плавления, проведенный анализ показал необходимость пересмотра принятой на сегодняшний день справочной величины [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р. Осмий – кривая плавления и согласование высокотемпературных данных // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 141.
2. Arblaster J.W. Crystallographic Properties of Osmium // Platinum Metals Rev. 2013. V. 57. № 3. P. 177.
3. Чеховской В.Я., Раманаускас Г.Р. Калорические свойства осмия, иридия, родия и рутения в диапазоне температур $0\text{ K} - T_{\text{пл}}$ // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1989. № 4(78). С. 47.
4. Цагарейшвили Д.Н. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. М.: Мецниереба, 1977. 262 с.
5. Katz S.A., Chekhovskoi V.Ya. Entropies of Fusion of Metallic Elements // High Temp. – High Press. 1979. V. 11. № 6. P. 629.
6. Кац С.А., Чеховской В.Я. Закономерности изменения энтропии плавления металлов // ЖФХ. 1980. Т. 54. № 3. С. 768.
7. Burakovsky L., Burakovsky N., Preston D.L. Ab initio Melting Curve of Osmium // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. № 17. 174105.
8. Patel N.N., Sunder M. High Pressure Melting Curve of Osmium up to 35 GPa // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. № 5. 055902.
9. Онуфриев С.В. Термодинамические свойства рутения и осмия // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 668.
10. Фокин Л.Р., Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю. Новая оценка теплоты плавления осмия // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 61.
11. Arblaster J.W. The Thermodynamic Properties of Osmium on ITS-90 // Calphad. 1995. V. 19. № 3. P. 349.
12. Путилов К.А. Термодинамика. М.: Наука, 1971. 376 с.
13. Stishov S.M., Makarenko I.N., Ivanov V.A., Nikolaenko A.M. On the Entropy of Melting // Phys. Lett. A. 1973. V. 45. № 1. P. 18.
14. Стешов С.М. Энтропия, беспорядок, плавление // УФН. 1988. Т. 154. № 1. С. 93.
15. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 307 с.
16. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
17. Anderson O.L. Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. N.Y.: Oxford University Press, 1995. 432 p.
18. Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р. Согласование термодинамических свойств на линии плавления титана: проблемы, результаты // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 3. С. 380.
19. Armentrout M.M., Kavner A. Incompressibility of Osmium Metal at Ultrahigh Pressures and Temperatures // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. № 9. 093528.
20. Voronin G.A., Pantea C., Zerda T.W., Wang L., Zhao Y. Thermal Equation-of-state of Osmium: A Synchrotron X-ray Diffraction Study // J. Phys. Chem. Sol. 2005. V. 66. № 5. P. 706.
21. Станкус С.В. Измерение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Препринт № 247-91. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 1991. 79 с.
22. Joshi K.D., Gupta S.C., Banerjee S. Shock Hugoniot of Osmium up to 800 GPa from First Principles Calculations // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. 415402.
23. Arblaster J.W. A Re-assessment of the Thermodynamic Properties of Osmium. Improved Value for the Enthalpy of Fusion // Johnson Matthey Technol. Rev. 2021. V. 65. № 1. P. 54.

УДК 541.11

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛ-ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ ЗАМЕЩЕНИЯ И СПЛАВА ВНЕДРЕНИЯ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 1000–2500 К

© 2023 г. А. В. Румянцев*

ФГАОУ ВО “Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

*E-mail: albert37@list.ru

Поступила в редакцию 02.12.2021 г.

После доработки 09.07.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Приводятся результаты экспериментального исследования десяти теплофизических свойств сплавов замещения Ta10W, Ta15W, Ta20W и сплава внедрения Ta10W0.25C с помощью замкнутого метода радиальных температурных волн: температуро-, тепло- и электропроводности, удельной и объемной теплоемкости, плотности, коэффициента объемного теплового расширения, тепловой активности, интегральной и спектральной степени черноты. Показано, что в исследуемой области температур политермы свойств сплавов, кроме политерм удельной теплоемкости и термодинамических потенциалов, лежат внутри области, ограниченной политермами свойств компонент, и мало отличаются от политерм свойств основы – чистого тантала, а политермы свойств сплава внедрения в области $T \geq 1900$ К этой закономерности не подчиняются и демонстрируют аномальный характер.

DOI: 10.31857/S004036442301012X

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию теплофизических свойств металлических сплавов замещения и внедрения (карбидов) посвящена довольно обширная литература, начиная с середины прошлого века и до настоящего времени: например, с 2000 по 2021 гг. в журнале “Теплофизика высоких температур” опубликовано более 24 работ, многие из которых посвящены изучению карбидов. Исследования сверхтугоплавких карбидов с температурой плавления выше 3000 К (карбиды металлов IV, V групп) представляют научный и практический интерес. Актуальность исследования карбидов определяется потребностями авиации, ракетной техники и космонавтики. В частности, сопла современных ракет должны выдерживать температуры порядка 3000–4000 К. При скоростях полета летательных аппаратов с числами Маха порядка 10 высокие требования предъявляются также к покрытиям аэродинамических поверхностей. Интерес к сплавам замещения вызван тем, что в ряде отраслей машиностроения, приборостроения и особенно космической техники необходимо применение материалов со строго регламентированными значениями теплофизических свойств в определенных температурных интервалах, таких, например, как теплоемкость, теплопроводность, электропроводность, плотность, коэффициент теплового расширения, степень черноты и другие. Поэтому все более широкое применение находят

композиционные материалы, состоящие из сильно различающихся по свойствам компонент, что позволяет использовать преимущества каждого из них. В частности, такими компонентами выступают тантал и вольфрам, обладающие сильно различающимися значениями температуро-, тепло- и электропроводности, плотности и коэффициента объемного теплового расширения. Изменением процентного содержания одного из компонентов можно получить композиционный материал с нужными теплофизическими свойствами. Как высокотемпературный конструкционный материал тантал-вольфрамовые сплавы замещения применяются для производства ответственных частей ракет и самолетов. Из сплава Ta10W, например, производят сопловые детали ракет-носителей, форсажные камеры и т.д.

Подчеркнем, что теплофизические свойства композитных материалов и их температурные зависимости должны определяться экспериментально. Это относится как к сплавам замещения, поскольку аномальное поведение их свойств не исключается [1, 2], так и (особенно) к сплавам внедрения – карбидам, представляющим собой неупорядоченные твердые растворы внедрения ограниченной растворимости, с учетом возможного аномального поведения их свойств по достижении некоторой температуры, значение которой заранее неизвестно.

Сплавы замещения тантал–вольфрам представляют собой однофазные двухкомпонентные упорядоченные твердые растворы неограниченной растворимости, поскольку имеют [3] близкие атомные объемы – $V_{\text{Ta}}/V_{\text{W}} = 1.14$; кристаллические решетки одного типа – ОЦК с близкими периодами решеток $a_{\text{Ta}} = 3.3074 \times 10^{-10}$ м, $a_{\text{W}} = 3.16534 \times 10^{-10}$ м, в узлах которой часть атомов тантала замещается атомами вольфрама; близкие температуры плавления – 3270 и 3695 К. В сплавах внедрения атомы углерода не замещают в решетке атомы компонент.

При исследованиях металлов и сплавов в области высоких температур определяются, как правило, одно, например, температуропроводность, или два свойства – температуро- и электропроводность, или только коэффициент линейного теплового расширения, а также концентрационные зависимости этих свойств. То же относится и к сплаву замещения Ta10W, для которого приводятся данные только по коэффициенту теплового расширения – [4], удельной электропроводности – [5], интегральной и спектральной степеням черноты – [5–7]. И только в одной работе [8] изучен весь комплекс теплофизических свойств сплавов замещения – Ta (12, 15, 22W) и сплава внедрения Ta17W0.25C – комплексным методом. Можно сделать вывод, что уровень изученности теплофизических свойств этих сплавов явно недостаточен.

Цель работы – изучение всего комплекса свойств тантал–вольфрамовых сплавов замещения – Ta10W, Ta15W, Ta20W и сплава внедрения – Ta10W0.25C замкнутым бесконтактным методом в диапазоне температур 1000–2500 К, а также выяснение вопроса о влиянии концентрации вольфрама и структуры сплава на его теплофизические характеристики.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Основным недостатком современных методов, рассмотренных в обзоре [9], является их незамкнутость – определяются температуропроводность или температуропроводность и удельная теплоемкость. Незамкнутость метода означает, что при обработке результатов эксперимента необходимо использовать внешние данные, взятые из справочников или журнальных статей. Замкнутым методом является метод, в котором при обработке результатов эксперимента не прибегают к внешним данным, – вся нужная информация содержится в данных, полученных в ходе эксперимента. Очевидно, что замкнутый метод является комплексным. Наконец, различают контактный и бесконтактный методы. В области высоких температур предпочтителен последний, так как в этом случае отпадает необходимость внесения поправок на теплоотвод по токопроводам, потенциальным выводам, термопарам.

Определение тепловых свойств тантал–вольфрамовых сплавов проведено методом регулярного теплового режима третьего рода (метод температурных волн (МТВ по [9])), в частности, радиальных температурных волн, возбуждаемых в образце цилиндрической формы.

Температурная волна создается путем нагрева исследуемого металлического образца цилиндрической формы в индукторе высокочастотного индукционного генератора при работе в режиме “включено–выключено“. В результате в образце возникает радиальная температурная волна, при этом амплитуда ϑ и фаза φ первой гармоники колебаний температуры поверхности образца около ее установившегося значения θ зависят от теплофизических свойств материала образца.

Теория метода, подробно изложенная в работах [10, 11], построена путем решения уравнения теплопроводности при условии $\theta/\vartheta \ll 1$, и нагрев – чисто поверхностный (как при электронном и радиационном нагреве, потом вводится поправка на конечность толщины скин-слоя η). Введенная в образец мощность W при индукционном нагреве находится решением уравнений Максвелла. В итоге получены расчетные соотношения, позволяющие определить следующие характеристики исследуемого материала [10–15]:

температуропроводность

$$a = R^2 \Omega \alpha^2,$$

где α^2 находится по зависимости отношения амплитуд первой гармоники колебаний температуры $\alpha^2 = f[\vartheta(\Omega_i)/\vartheta(\Omega_j)]$ при разных частотах Ω модуляции генератора; R – радиус образца;

удельную теплоемкость

$$C_p = W(M\Omega\vartheta)^{-1} F_1(\alpha^2, \eta),$$

где M – масса единицы длины образца; $F_1(\alpha^2, \eta)$ – табулированная функция, учитывающая конечность толщины скин-слоя;

теплопроводность

$$\lambda = W(2\pi\vartheta)^{-1} F_2(\alpha^2, \eta),$$

где $F_2(\alpha^2, \eta)$ – табулированная функция, учитывающая конечность толщины скин-слоя;

удельное электросопротивление

$$\rho = \pi d^2 f \mu_0 \eta^2, \quad (1)$$

где d – диаметр образца; f – линейная частота генератора; μ_0 – магнитная постоянная; η – безразмерная толщина скин-слоя, определяемая по отношению экспериментально измеренных электродвижущих сил индукции (ЭДС), наведенных в контурах разных диаметров – $\eta = \psi(\bar{\epsilon}_1/\bar{\epsilon}_2)$ [13], $\bar{\epsilon}_i$ – среднее значение ЭДС с одного витка;

мощность $W_i = F(\bar{\epsilon}_i, \rho, \eta)$, введенная в образец за период колебания ($i = 1, 2$). Установка для реализации метода подробно описана в работе [12].

Для реализации метода радиальных температурных волн собрана установка на основе высокочастотного генератора ВЧУ-15/440 (мощность – 15 кВт, частота – 440 кГц). Подключенный к генератору водоохлаждаемый индуктор размещается в вакуумной камере, верхняя часть которой – стеклянный колпак, шлиф которого через вакуумную смазку соединялся с водоохлаждаемым шлифом нижней металлической части камеры. В камере обеспечивался вакуум на уровне 10^{-5} мм рт.ст. В индуктор коаксиально помещался исследуемый образец в виде цилиндра (диаметр – 10 мм, длина – 100 мм), в центре которого выполнено отверстие диаметром 0.7 мм и глубиной 5 мм, представляющее собой модель абсолютно черного тела (с коэффициентом не хуже 0.95). Абсолютная температура T образца определяется по излучению данной модели оптическим пирометром ЛОП-72 ($\lambda = 0.65$ мкм). Этим же пирометром определяется и температура поверхности образца – яркостная температура T_S .

Периодические изменения вводимой в образец мощности осуществлялись в режиме “включено–выключено” путем подачи на высокочастотный генератор прямоугольных импульсов частотой Ω_i ($i = 1-4$) скважностью 1/2. Частота модуляции лежит в диапазоне 0.1–0.4 Гц, что расширяет возможности внутренней проверки результатов. Колебания температуры регистрировались с небольшого участка поверхности образца вблизи его середины тремя фотодиодами ФД-263, размещенными на водоохлаждаемой пластине, на которые подается напряжение +30 В, и имеющими общую нагрузку 200 кОм. Постоянная составляющая сигнала, соответствующая средней температуре θ образца, компенсировалась схемой деления напряжения, а переменная составляющая ϑ , обусловленная колебаниями температуры, подавалась с нагрузки фотодиодов на осциллограф USB АКИП (серия 75000), позволяющий измерить амплитуду первой гармоники колебания температуры. Судить о полноте компенсации постоянного сигнала можно по расположению кривой на экране осциллографа относительно средней линии – кривая должна располагаться симметрично относительно этой линии (рис. 1).

Коаксиально с образцом симметрично относительно отверстия размещены две керамические катушки разного диаметра с навитой на них вольфрамовой проволокой диаметром 0.05 мм. Катушки имеют три вывода, соединенных через шестипозиционный переключатель с вольтметром DS01002A, что позволяет измерять наведенную ЭДС индукции с двух, трех и пяти витков – ϵ_2 , ϵ_3 и ϵ_5 . Так как в формулах фигурирует ЭДС с одного витка, находится среднее значение $\bar{\epsilon}_i = (\epsilon_2/2 + \epsilon_3/3 + \epsilon_5/5)_i/3$ ($i = 1, 2$) с целью уменьшения погреш-

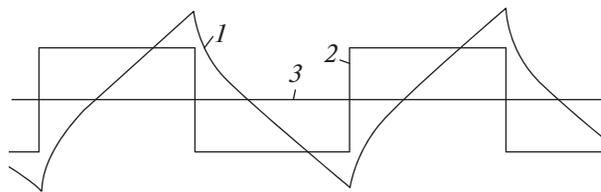


Рис. 1. Типичная осциллограмма колебаний температуры: 1 – запись колебаний температуры, 2 – запись колебаний мощности, 3 – средняя линия.

ности. Значение безразмерной толщины скин-слоя η находится по предварительно построенной функции $\eta = \psi(\bar{\epsilon}_1/\bar{\epsilon}_2)$, где $\bar{\epsilon}_1$ и $\bar{\epsilon}_2$ – ЭДС с одного витка, рассчитанные по измеренным ϵ_i ($i = 1, 2$). По найденной η вычисляется значение удельного электросопротивления (1). По ЭДС с одного витка и найденным значениям η и ρ вычисляются мощность – $W_i = f(\bar{\epsilon}_i, \rho, \eta)$ ($i = 1, 2$) [12], значения которых затем осредняются с целью уменьшения погрешности.

Непосредственными результатами эксперимента являются амплитуда $\vartheta(\Omega_i)$ первой гармоники колебаний температуры, измеряемая с помощью осциллографа, шесть величин электродвижущих сил индукции ϵ_i , наводимых в проволочных контурах разного диаметра, линейная частота генератора f (показывается на дисплее генератора), частота его модуляции Ω_i ($i = 1-4$); абсолютная T и яркостная T_S температура образца.

Значения a , C_p , λ , ρ , W и температуры T и T_S находятся по данным, полученным в одном эксперименте, на одном и том же образце, в одних и тех же условиях, что обеспечивает его замкнутость, и позволяет по известным соотношениям, не прибегая к внешним источникам, вычислить значения плотности d , коэффициента объемного теплового расширения β , объемной теплоемкости C_v , тепловой активности A , компонентов теплопроводности λ_ϕ и λ_e , монохроматической и интегральной степеней черноты (последняя используется также для нахождения значения критерия Bi , необходимого для введения поправки амплитуды первой гармоники колебания температуры на теплообмен излучением), термодинамических потенциалов – энтальпии H , энтропии S , энергии Гиббса G . По найденному значению β вводится поправка на тепловое расширение, строится диаграмма Грюнайзена $\beta(C_p)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные сплавы замещения и сплав внедрения незначительно отличаются по процентному содержанию вольфрама от сплавов, изученных в работе [8]. В частности, содержание

W в сплавах Ta10W и Ta10W0.25C намеренно одинаковое, что позволило сопоставить свойства этих сплавов при одинаковом процентном содержании в них W. Данные по теплофизическим свойствам компонент Ta и W взяты из работ [14, 15], в которых использовался этот же метод, и они, следовательно, имеют приведенные ниже погрешности. Погрешности метода модулированного индукционного нагрева, использованного и в настоящей работе, приведены в [11, 12, 14, 15]: температуропроводность – (3.5–4)% (систематическая ~2%); теплоемкость – 5% (систематическая ~4%); теплопроводность – (5–6)% (систематическая ~5%); электросопротивление ~1%; мощности – 3%; степени черноты интегральная ~5%, монохроматическая ~12% (средняя в диапазоне температур). Полученные данные по $a(T)$, $C_p(T)$ сплавов замещения в пределах указанных погрешностей практически совпадают с данными [8]. Химический состав образцов приведен в табл. 1.

На графиках приведены сплаженные экспериментальные данные с учетом поправок на тепловое расширение, величины амплитуды первой гармоники колебания температуры, на теплообмен излучением. Для сплава внедрения на графиках сохранены маркеры, чтобы показать, что в ходе эксперимента изменения температуры были малы, и это позволило достаточно подробно построить политермы свойств и показать температуру начала их аномального поведения. На приведенных рисунках приняты следующие обозначения: для экспериментальных данных: если свойства сплавов замещения практически неразличимы (одна политерма) – 1; если различимы: Ta10W – 1, Ta15W – 2, Ta20W – 3, Ta10W0.25C – 4.

Температуропроводность $a(T)$ сплавов и компонент представлена на рис. 2а. Экспериментальные данные, несмотря на разное содержание вольфрама, практически неотличимы, и лежат между данными для Ta и W. Отличие $a(T)_{\text{эксп.}}$ для сплавов замещения составляет ~5.3% от таковой тантала и имеет почти одинаковый температурный ход, несмотря на то, что температуропроводность вольфрама превышает и ту, и другую на ~50%. Температуропроводность сплава внедрения не подчиняется данной закономерности и лежит ниже политермы тантала, а при $T \geq 1900$ К наблюдается резкое ее уменьшение – с $22.2 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ до $13.9 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ при 2300 К, т.е. падение на ~44%.

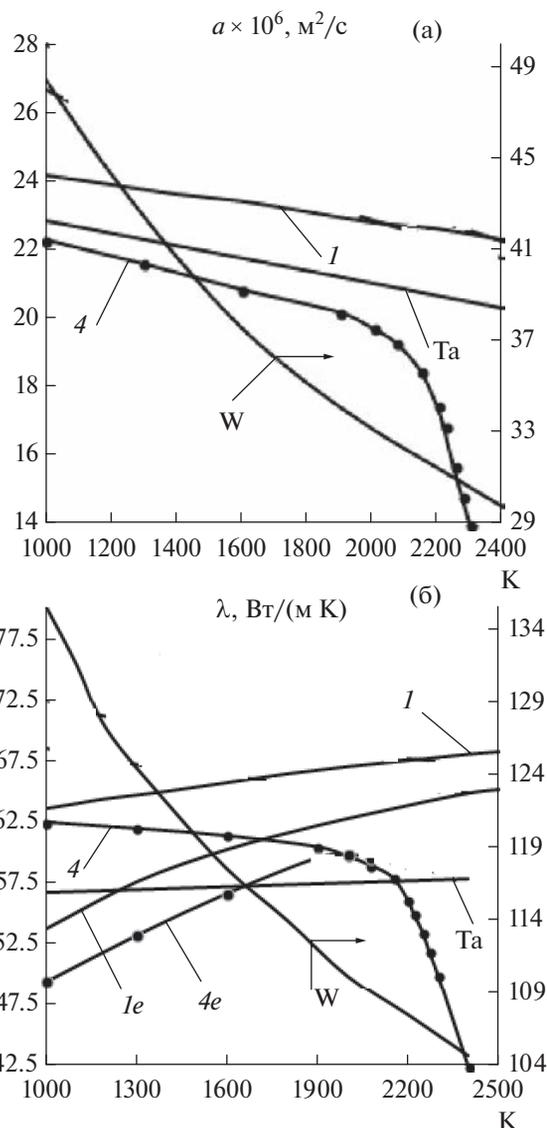


Рис. 2. Зависимости температуропроводности (а), теплопроводности сплавов (б): 1e, 4e – электронная компонента $\lambda_e(T)$.

Политермы теплопроводности представлены на рис. 2б. Экспериментальные политермы теплопроводности сплавов замещения различаются между собой в пределах 1%, поэтому приведена одна кривая – 1. Политермы $\lambda(T)_{\text{эксп.}}$ сплавов за-

Таблица 1. Химический состав сплавов замещения и внедрения

Состав	Ta	W	C	Mo	Nb	Ti/Si	Fe/Al	O	N
Ta10W	89.60	10.03	0.01	0.005	0.02	0.01	0.01	0.01	0.007
Ta15W	84.48	15.2	0.01	0.005	0.02	0.01	0.01	0.014	0.005
Ta20W	79.22	20.3	0.03	0.012	0.308	0.01	0.01	0.007	0.008
Ta10W0.25C	89.41	10.15	0.25	0.04	0.015	0.01	0.01	0.01	0.005

мещения и тантала линейно возрастают с температурой, несмотря на то, что λ вольфрама с температурой падает на $\sim 27\%$, и лежат между таковыми для Ta и W. Изменение концентрации вольфрама с 10 до 20% не приводит к заметному расщеплению политерм теплопроводности сплавов замещения, но влияние высокой теплопроводности вольфрама λ_W (почти в два раза больше λ_{Ta}) приводит к росту теплопроводности сплавов замещения в сравнении с таковой для тантала — увеличение составляет на концах температурного диапазона $\sim 12\%$ и 17% соответственно. Зависимость $\lambda(T)_4$ сплава внедрения от температуры аналогична таковой для температуропроводности — значения $\lambda(T)_4$ в диапазоне 1900–2300 К уменьшаются на $\sim 47\%$.

Электронная компонента теплопроводности сплавов замещения показана на рис. 2б — кривая *Ie*. Как и у тантала, $\lambda_e(T)$ сплавов замещения растет с температурой и превышает теплопроводность тантала в среднем на 10%. Фононная компонента изменяется от 9.7 до 3.1 на концах температурного диапазона. Для сплава внедрения результат показан только в диапазоне 1000–1900 К — кривая *4e*.

Удельная теплоемкость $C_p(T)_{\text{эксп.}}$ сплавов и компонентов представлена на рис. 3а.

Теплоемкость сплавов замещения превышает на $\sim 5.3\%$ теплоемкость Ta, имеет с ней одинаковый температурный коэффициент, и она больше теплоемкости Ta из-за вклада теплоемкости W, незначительно превышающей теплоемкость Ta. Теплоемкость компонентов и сплавов линейно возрастает с температурой. Теплоемкость сплавов замещения, вычисленная по процентам компонентов, практически совпадает с теплоемкостью Ta — кривая *I*, так как теплоемкости Ta и W мало отличаются друг от друга. Значения $C_p(T)_4$ сплава внедрения лежат выше остальных и линейно растут только в диапазоне 1000–1900 К, после чего в диапазоне 1900–2300 К резко возрастают с температурой, увеличиваясь на $\sim 30\%$, вследствие увеличения влияния ангармонизма колебаний решетки и вклада углеродных вакансий [18, 19].

Удельное электросопротивление $\rho(T)_{\text{эксп.}}$ представлено на рис. 3б. Оно линейно возрастает с температурой у сплавов замещения (политерма *I*), и компонентов, при этом значения ρ сплавов мало отличаются друг от друга и лежат между значениями для Ta и W в полном соответствии с правилом Нордгейма для упорядоченного сплава [20]. Увеличение концентрации W приводит лишь к незначительному уменьшению удельного сопротивления сплавов замещения по сравнению с сопротивлением для Ta вследствие того, что ρ_W почти в два раза меньше ρ_{Ta} . Для сплавов уменьшение составляет: *1* — 1.5%, *2* — 2%, *3* — 2.5%. Значения $\rho(T)$ сплавов замещения имеют одинаковый температурный коэффициент, незначительно отличающийся по величине от коэффициентов для Ta и W. Полученные данные для сплава Ta10W отли-

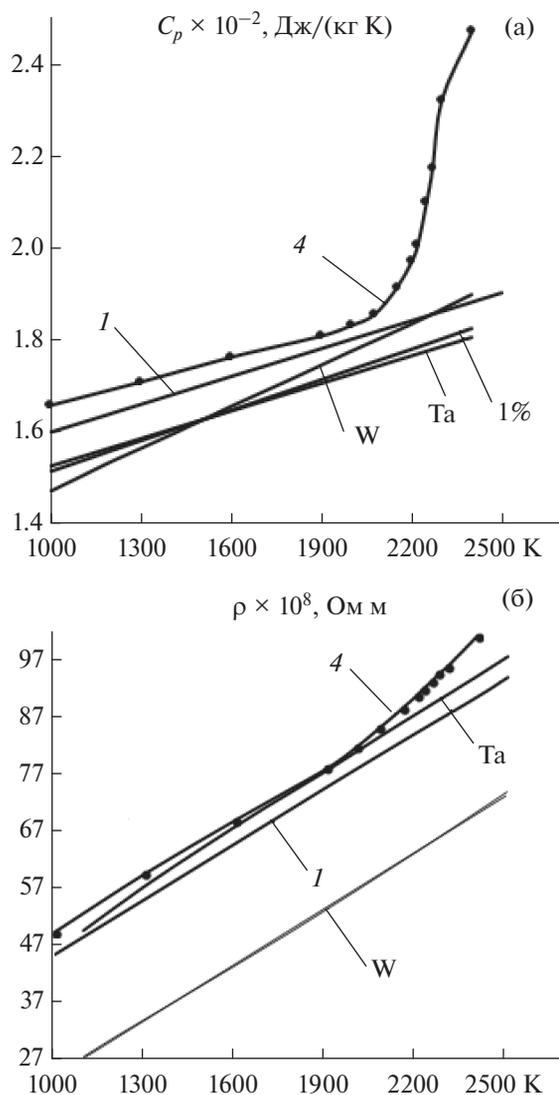


Рис. 3. Зависимости удельной теплоемкости (экспериментальная и по процентам — 1%) (а), удельного электросопротивления (б).

чаются от данных [4] на 2%. Значения $\rho(T)$ сплава внедрения до $T = 1900$ К близки к значениям для тантала и сплавов замещения, и лишь после этой температуры начинают нелинейно возрастать, увеличиваясь на 11% при $T = 2400$ К. Возрастание $\rho(T)_4$ обусловлено тем, что в неоднородном поле твердого раствора внедрения с искаженной кристаллической решеткой длина свободного пробега электрона меньше, чем в однородном поле чистого металла, как показано в [18–20]. Там же сделан вывод, что определяющая роль в формировании сечения рассеяния электронов принадлежит термической деформации решетки атомов и вкладу углеродных вакансий. Этот эффект наиболее проявляется в $\rho(T)_4$ сплава внедрения и особенно заметен в области температур $T > 1900$ К.

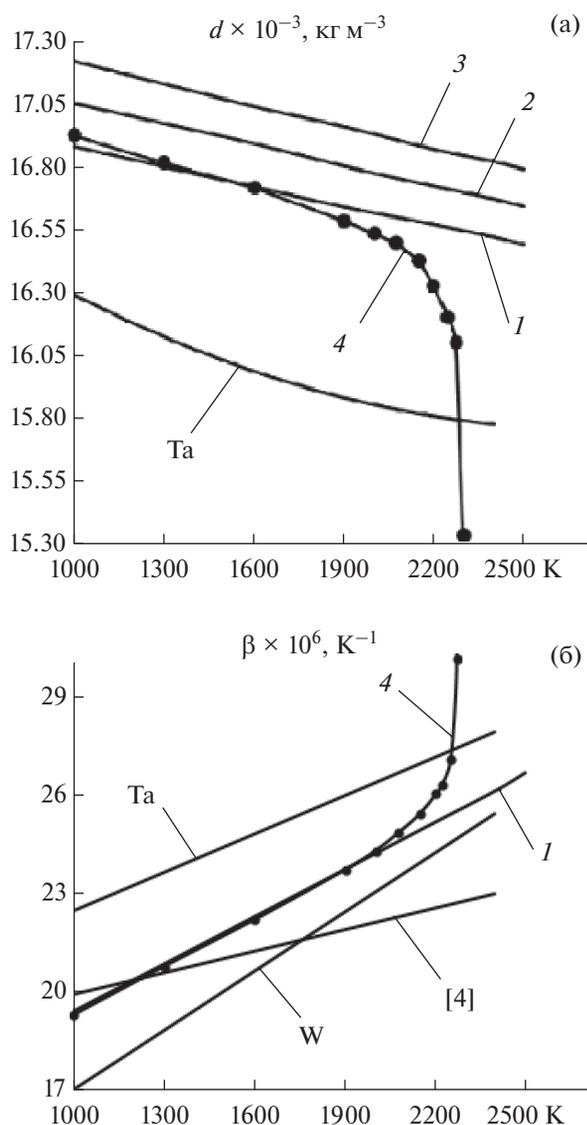


Рис. 4. Зависимости плотности (а), объемного коэффициента теплового расширения (б) по экспериментальным данным и данным [5].

Теплопроводность определялась по экспериментальным данным, поэтому использование связи $d = [\lambda/(aC_p)]_{\text{эксп.}}$ позволило найти плотность исследуемых образцов и ее температурную зависимость. Полученные результаты представлены на рис. 4а (данные по плотности Та и W взяты из справочника [3]). Данные по вольфраму не приведены, так как они лежат много выше (более $19 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$). Видно, что значения плотностей сплавов замещения лежат между данными для Та и W. Увеличение концентрации W, обладающего большей плотностью, приводит к следующему увеличению плотностей сплавов замещения в сравнении с плотностью Та на концах температурного диапазона 1000–2500 К: 1 – (3.6–5.0)%, 2 – (5.3–6.7)%, 3 – (6.3–7.8)%. Отметим, что плотности

сплавов замещения, рассчитанные по процентному содержанию основ, меньше рассчитанных по экспериментальным данным на 2%. Плотность сплава внедрения до температуры $\sim 1600 \text{ К}$ совпадает с 1, и это является свидетельством того, что политермы, по которым рассчитывались плотности, экспериментально найдены правильно. При $T > 1900 \text{ К}$ плотность $d(T)_4$ падает на $\sim 8.6\%$. Подчеркнем, что метод позволяет определять плотность при использовании массивных образцов, и это особенно важно именно в области высоких температур, так как практически исключается влияние распыления материала при измерениях в вакууме в экспериментах с образцами малой геометрии и массы. Измерения в вакууме исключают и влияние инертной среды типа марки “аргон чистый” или – реже – гелий, используемых, как правило, при измерениях на образцах малых размеров [9].

Найденные значения плотности $d(T)$ позволяют вычислить коэффициент объемного теплового расширения как функцию температуры $\beta(T)$. Результаты расчета $\beta(T)$ для сплавов и компонентов представлены на рис. 4б. Отметим линейный характер зависимости $\beta(T)$ у сплавов замещения (у сплава внедрения до $T = 1900 \text{ К}$). Политерма 1 сплавов замещения лежит ниже таковой Та на концах диапазона соответственно на 15 и 11%, вследствие влияния вклада W, политерма которого $\beta(T)_W$ лежит ниже – плотность W существенно превышает плотности и Та, и сплавов. На рисунке приведена политерма $\beta(T)$ из работы [5] для Та10W. Авторские данные отличаются от нее: при $T = 1200 \text{ К}$ – меньше на 11.8%, при $T = 2200 \text{ К}$ – больше на 6.5%, а температурные коэффициенты различаются в два раза. Политерма 4 для сплава внедрения в диапазоне 1000–2000 К практически совпадает с политермой 1 сплавов замещения, но в диапазоне 2000–2300 К происходит резкое увеличение до $\beta(2300) = 55.19 \times 10^{-6}$, т.е. возрастание более чем в 2 раза в конце температурного диапазона. Температурный ход $\beta(T)$ подобен температурному ходу удельной теплоемкости. Но, в отличие от политерм теплоемкости, политермы $\beta(T)$ сплавов лежат между кривыми для Та и W. С ростом температуры начинается процесс возникновения термических вакансий, сопровождающийся увеличением объема, и следовательно, уменьшением плотности, приводящим к росту $\beta(T)$, согласно выводам [21].

Следует отметить, что экспериментальное измерение коэффициента теплового расширения требует очень сложной аппаратуры, а сам эксперимент – больших временных затрат для обеспечения малых приращений температуры [22]. В настоящем методе плотность вычисляется, поэтому отпадает необходимость проведения отдельного эксперимента, что делает метод уникальным.

По экспериментальным значениям удельной теплоемкости и вычисленным величинам плот-

ности рассчитана важная характеристика свойства вещества – удельная объемная теплоемкость $C_v(T) = d(T)C_p(T)$, входящая в дифференциальное уравнение теплопроводности. Результаты ее расчета представлены на рис. 5а. Отличие в значениях $C_v(T)$ от таковой для Ta и W больше, чем в значениях $C_p(T)$. Оно обусловлено большими различиями по плотности (рис. 4а). Увеличение концентрации W приводит к почти пропорциональному росту значений объемной теплоемкости у сплавов замещения. Политермы свойств сплавов замещения 1–3 мало отличаются друг от друга, и лежат выше таковой для Ta в среднем на 10%. Изменение $C_v(T)$ носит линейный характер у всех рассматриваемых веществ, в том числе, и у сплава внедрения до температуры 1900 К, после которой наблюдается увеличение C_v , доходящее до 22% при $T = 2300$ К, обусловленное ростом удельной теплоемкости в диапазоне 1900–2300 К, не компенсируемое падением плотности в этом же диапазоне температур. Отметим, что, в отличие от политерм удельной теплоемкости, политермы $C_v(T)$ сплавов лежат между политермами для Ta и W (у сплава внедрения только до $T \sim 1900$ К).

Коэффициент теплоусвоения (тепловая активность) $A(T)_1 = [\lambda(T)C_v(T)]^{1/2}$ сплавов замещения линейно возрастает с температурой (рис. 5б). Их политермы отличаются друг от друга не более чем на 1%, и лежат между таковыми для Ta и W. У сплава внедрения $A(T)_4$ слабо меняется до $T = 2100$ К, после которой падает на ~7.6% при $T = 2300$ К – падение политермы теплопроводности не компенсируется подъемом политермы удельной объемной теплоемкости (рис. 2б, 5а).

Излучательные характеристики всех сплавов практически одинаковы и не зависят от процентного содержания компонентов, что отмечено и в работе [23] при изучении других сплавов. Данные для интегральной степени черноты $\varepsilon_T(T)$ сплавов растут с 0.138 до 0.269 на концах диапазона, мало отличаясь от значений для компонентов, и весьма близки к данным работ [5] – отличие ~4.3%, [8] – отличие ~1.7%. Спектральные степени черноты $\varepsilon_{\lambda T}(T)$ ($\lambda = 0.65$ мкм) сплавов и компонентов падают на концах диапазона с 0.48 до 0.41. В пределах погрешности измерений (в среднем ~12%) их можно считать совпадающими между собой, а также с данными [5] – Ta10W и [6] – Ta10W и Ta30W.

В работе [5] делается попытка провести взаимную корреляцию между объемными – $\rho(T)$ и поверхностными $\varepsilon_T(T)$ и $\varepsilon_{\lambda T}(T)$ свойствами, опираясь на теорию Друде и Планка.

Можно согласиться с автором [23] в том, что проводить такую корреляцию не следует, поскольку в теории отсутствует фактор, зависящий от механико-химической обработки поверхности образца.

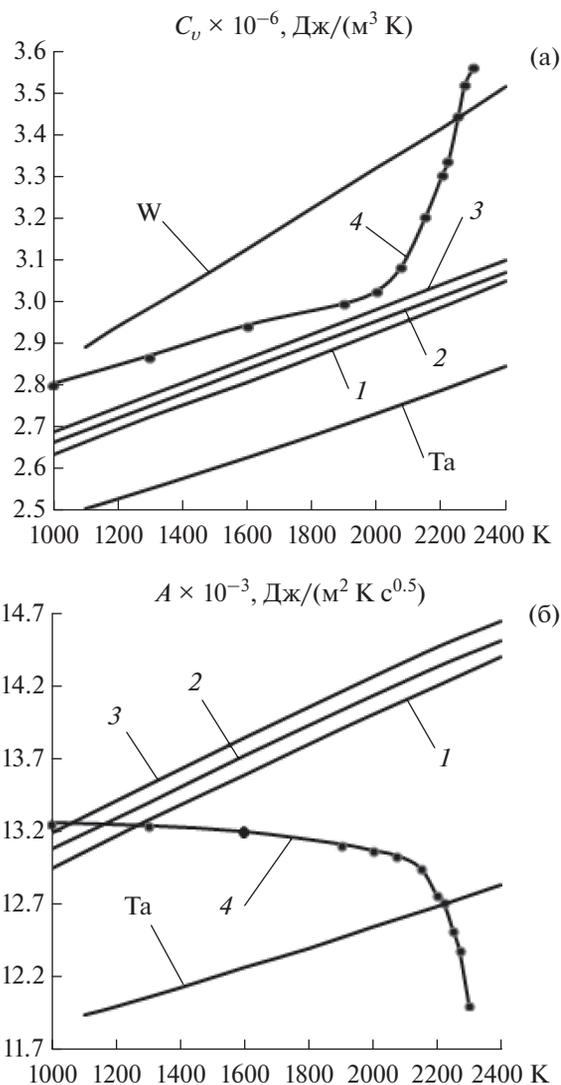


Рис. 5. Зависимости удельной объемной теплоемкости (а), тепловой активности (б) от температуры.

Известно, что путем такой обработки поверхности ее излучательные свойства можно сделать как угодно далекими или близкими к излучению абсолютно черного тела.

По полученным данным для $C_p(T)$ и $\beta(T)$ построена диаграмма Грюнайзена $\beta(C_p)$, представленная на рис. 6а (у сплава внедрения $\beta(C_p)$ достигает значения >55, поэтому оно на графике не показано). Зависимость $\beta(C_p)$ сплавов замещения представлена одной кривой 1 вследствие их неразличимости. Как и у компонентов, зависимость линейная, и данные для сплавов замещения лежат между таковыми для компонентов. Они очень близки к данным W, но сильно отличаются (на 22%) от данных для Ta. Зависимость $\beta(C_p)$ сплавов замещения и компонентов описывается линейными урав-

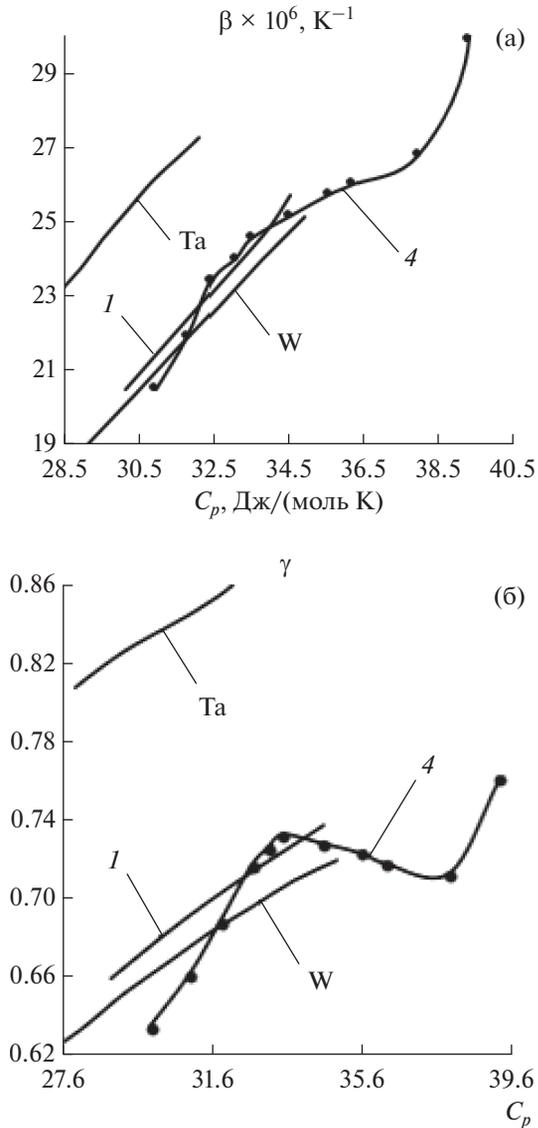


Рис. 6. Диаграмма Грюнейзена (а) и постоянная Грюнейзена как функция теплоемкости (б).

нениями с коэффициентом достоверности аппроксимации $R^2 = 0.9998$ (множитель 10^6 опущен):

$$\begin{aligned} \beta(C_p)_{\text{Ta}} &= 1.1145C_p - 8.4723, \\ \beta(C_p)_1 &= 1.1723C_p - 14.899, \\ \beta(C_p)_W &= 1.0771C_p - 12.447. \end{aligned} \quad (2)$$

Для сплава внедрения эта зависимость описывается многочленом пятой степени, т.е. носит явно аномальный характер (рис. 5б). При значениях $C_p > 36.5$ величина $\beta(C_p)$ сплава внедрения нелинейно возрастает, достигая значения $55.19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Согласно второму закону Грюнайзена, отношение $\gamma = \beta/C_p$ должно быть постоянным [22].

Однако на рис. 6б видно, что этот закон нарушается для всех сплавов и компонентов (множитель 10^6 опущен):

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Ta}} &= 0.5288 + 0.0102C_p, \\ \gamma_1 &= 0.2629 + 0.0138C_p, \quad \gamma_W = 0.2731 + 0.0129C_p. \end{aligned}$$

У сплава внедрения пропорциональность наблюдается в трех разных диапазонах C_p , при этом коэффициенты различаются по величине и знаку (рис. 6б).

Среднее значение константы $\bar{\gamma} = \beta(C_p)/C_p$ во втором законе Грюнейзена у сплавов замещения $\bar{\gamma}_1 = 0.706 \times 10^{-6}$, у сплава внедрения в области значений $29.94 < C_p < 33.49$ $\bar{\gamma}_4 = 0.694 \times 10^{-6}$ и лежат между таковыми для компонентов — $\bar{\gamma}_{\text{Ta}} = 0.834 \times 10^{-6}$, $\bar{\gamma}_W = 0.674 \times 10^{-6}$. При расчете $\bar{\gamma}_4$ сплава внедрения в диапазоне $33.541 < C_p < 37.932$ получаем величину 0.507×10^{-6} , а в диапазоне $39.272 < C_p < 41.95$ уже 9.44×10^{-6} .

Дифференциальный параметр Грюнайзена $\gamma' \sim d\beta/dC_p$ находится дифференцированием выражения (2):

$$\begin{aligned} \gamma'_{\text{Ta}} &= 1.1145 \times 10^{-6}, \quad \gamma'_1 = 1.1723 \times 10^{-6}, \\ \gamma'_4 &= 6.7144 \times 10^{-6}, \quad \gamma'_W = 1.0771 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

Самый большой γ' у сплава внедрения: растет от 6.7×10^{-6} и достигает в конце диапазона величины 9.44×10^{-6} .

Знание плотности сплавов позволяет найти мольный и избыточный объем ($\text{см}^3/\text{моль}$) и плотность сплава с использованием аддитивного объема [24]. Значения мольного и аддитивного объемов сплава Ta10W приведены в табл. 2.

Мольный и аддитивный объемы находились по формулам [24]:

$$\begin{aligned} V(T) &= (C_{\text{Ta}}M_{\text{Ta}} + C_{\text{W}}M_{\text{W}})/d(T)_{\text{спл}}, \\ V_{\text{ад}}(T) &= (C_{\text{Ta}}M_{\text{Ta}})/d(T)_{\text{Ta}} + (C_{\text{W}}M_{\text{W}})/d(T)_{\text{W}}, \end{aligned}$$

где C — процент компонента в сплаве, M — мольная масса, d — плотность компонентов. Видно, что аддитивный объем больше мольного, т.е., $\Delta V = (V - V_{\text{ад}}) < 0$. У остальных сплавов эта разница больше нуля. Приведенные формулы позволяют в случае, если плотность исследуемого сплава замещения неизвестна, оценить ее по следующему соотношению в предположении, что $\Delta V = 0$:

$$d(T)_{\text{спл}} = (C_{\text{Ta}}M_{\text{Ta}} + C_{\text{W}}M_{\text{W}})/V_{\text{ад}}(T).$$

Таблица 2. Мольный и аддитивный объемы сплава замещения Ta10W

T, K	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400
$V, \text{см}^3/\text{моль}$	10.757	10.796	10.834	10.872	10.910	10.948	10.985	11.023
$V_{\text{ад}}, \text{см}^3/\text{моль}$	10.942	11.018	11.086	11.146	11.198	11.242	11.278	11.306

Отличие на концах температурного диапазона плотности сплава Ta10W, вычисленной по данной формуле, от найденной по экспериментальным данным, лежит в диапазоне 1.8–2.8%.

Примерно такие же результаты получаются и для остальных сплавов замещения. Несмотря на столь малые различия экспериментальной и расчетной плотностей, последнюю можно лишь оценивать до проведения эксперимента, потому что только экспериментально можно обнаружить аномалии в поведении политермы плотности как при исследовании сплавов замещения, так и сплавов внедрения – карбидов, где аномалии ожидаемы. В работе [25] предлагается находить коэффициент объемного расширения по соотношению $\beta(T) = (1/d)(\partial d/\partial T)$. Вычисления по данному соотношению дают отличия на концах температурного диапазона от значений β , найденных по стандартной формуле, на (–6–41)%.

Экспериментально найденные значения теплоемкости позволяют по известным из термодинамики формулам найти термодинамические потенциалы: энтальпию H , энтропию S и G – энергию Гиббса. Для этого достаточно найти уравнение, описывающее ее температурную зависимость с коэффициентом достоверности аппроксимации $R^2 \approx 1$:

$$C_p(T)_1 \times 10^{-2} = 1.37 + 2 \times 10^{-4}T,$$

с последующим его интегрированием. Как показали расчеты, термодинамические потенциалы Ta и W лежат несколько ниже соответствующих

потенциалов сплавов замещения, т.е. отмеченная выше закономерность – политермы свойств сплавов лежат между политермами свойств основ – нарушается, как и для удельной теплоемкости $C_p(T)$.

В статье результаты экспериментов для наглядности представлены в графическом виде, что позволяет судить о характере их зависимости от температуры и других переменных, но это затрудняет получение количественных данных. Поэтому для сплавов замещения приводятся уравнения, с помощью которых можно найти количественные значения основных параметров в температурном диапазоне 1000–2500 К с коэффициентом достоверности аппроксимации $R^2 = 0.9995$ –1.0:

$$a(T)_1 \times 10^6 = 25.472 - 1.3 \times 10^{-3}T,$$

$$\lambda(T)_1 = 59.723 + 5.1 \times 10^{-3}T - 6 \times 10^{-7}T^2,$$

$$C_p(T)_1 \times 10^{-2} = 1.37 + 2 \times 10^{-4}T,$$

$$C_p(T)_{1, \text{мольн}} = 24.747 + 4.2 \times 10^{-3}T,$$

$$\rho(T)_1 \times 10^8 = 13.264 + 3.23 \times 10^{-2}T,$$

$$\rho(T)_3 \times 10^8 = 12.497 + 3.19 \times 10^{-2}T,$$

$$d(T)_1 \times 10^{-3} = 17.134 - 3 \times 10^{-4}T,$$

$$d(T)_2 \times 10^{-3} = 17.325 - 3 \times 10^{-4}T,$$

$$d(T)_3 \times 10^{-3} = 17.503 - 3 \times 10^{-4}T,$$

$$\beta(T)_1 \times 10^6 = 14.296 + 4.8 \times 10^{-3}T,$$

$$\beta(C_p)_1 \times 10^6 = -14.899 + 1.1723C_p(T)_{1, \text{мольн}},$$

Таблица 3. Численные значения теплофизических свойств сплава внедрения Ta10W0.25C

T, K	$a(T) \times 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$C_p(T) \times 10^{-2}, \text{Дж}/(\text{кг К})$	$\lambda(T), \text{Вт}/(\text{м К})$	$\rho(T) \times 10^8, \text{Ом м}$	$d(T) \times 10^{-3}, \text{кг}/\text{м}^3$	$\beta(T) \times 10^6, 1/\text{К}$
1000	22.30	1.656	62.5	49.50	16.924	19.00
1300	21.60	1.707	62.0	59.75	16.815	20.48
1600	20.6	1.761	61.4	69.90	16.715	21.91
1900	20.20	1.807	60.5	80.20	16.585	23.43
2000	19.74	1.830	59.7	82.05	16.536	24.01
2075	19.30	1.853	59.0	85.30	16.495	24.55
2150	18.48	1.911	58.0	88.70	16.424	25.16
2200	17.46	1.969	56.7	92.20	16.326	25.74
2250	15.73	2.099	53.5	93.60	16.203	26.81
2275	14.86	2.173	52.0	94.80	16.102	29.89
2300	14.03	2.321	49.7	96.41	15.355	55.19

$$C_v(T)_1 \times 10^{-6} = 2.34 + 3 \times 10^{-4} T,$$

$$C_v(T)_2 \times 10^{-6} = 2.376 + 3 \times 10^{-4} T,$$

$$C_v(T)_3 \times 10^{-6} = 2.393 + 3 \times 10^{-4} T,$$

$$A(T)_1 \times 10^{-3} = 11.905 + 10^{-3} T,$$

$$A(T)_2 \times 10^{-3} = 12.059 + 10^{-3} T,$$

$$A(T)_3 \times 10^{-3} = 12.153 + 10^{-3} T,$$

$$\varepsilon_T(T)_{1-4} = -0.0319 + 2 \times 10^{-4} T - 3 \times 10^{-8} T^2.$$

В связи с аномальным характером поведения всех свойств сплава внедрения, подобрать уравнения, описывающие его свойства с близким к единице коэффициентом достоверности аппроксимации не удастся, так как свойства до 1900 К близки к линейным, но после ведут себя аномально. Поэтому в табл. 3 приведены экспериментальные результаты, поскольку они могут оказаться полезными для занимающихся созданием новых композитных материалов. Остальные свойства можно рассчитать по приведенным в таблице данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье на конкретном материале показаны преимущества замкнутого метода исследования теплофизических свойств в области высоких температур. На основании приведенных данных можно сформулировать выводы, базирующиеся на экспериментальных результатах и правомерные для исследованного диапазона температур в пределах указанных погрешностей.

1) У сплавов замещения экспериментально выявлена линейная зависимость почти всех теплофизических свойств от температуры в диапазоне 1000–2500 К, характерная и для чистых металлов; подчиненность закономерности – политермы всех свойств, кроме политерм удельной теплоемкости и термодинамических потенциалов, лежат между политермами свойств основ – тантала и вольфрама.

2) Выявлены особенности поведения всех свойств сплава внедрения, наблюдаемые в области температур $T > 1900$ К, и определена температура – 1900 К – выше которой наблюдается аномальность в поведении этих свойств. Только данный сплав обладает действительно новыми свойствами, сильно отличающимися от свойств основных компонентов, и в диапазоне температур 1900–2300 К ведущими себя аномально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова В.Г., Жук А.З., Зайченко В.Н., Зарецкий Е.Б., Петухов В.А., Чеховской В.Я. Аномальные концентрационные зависимости некоторых сплавов системы вольфрам–рений // ТВТ. 1983. Т. 21. № 1. С. 80.
2. Сидоров В.Е., Упоров С.А., Ягодин Д.А., Грушевский К.И., Упорова Н.С., Самохвалов Д.В. Плотность, удельное электросопротивление и магнитная восприимчивость сплавов олово–висмут при высоких температурах // ТВТ. 2011. Т. 49. № 3. С. 371.
3. Свойства элементов. В 2-х ч. Ч. 1. Физические свойства. Спр. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
4. Петухов В.А., Чеховской В.Я., Мостовой А.Г. Экспериментальное исследование теплового расширения ряда конструкционных материалов. Тантал и тантал-вольфрамовый сплав ТВ-10 // ТВТ. 1977. Т. 15. № 3. С. 534.
5. Жоров Г.А. О связи между излучательной способностью и удельного электросопротивления в металлах // ТВТ. 1967. Т. 5. № 6. С. 987.
6. Мазаев А.А. Определение коэффициентов излучения сплавов тантал–вольфрам // ТВТ. 1970. Т. 8. № 1. С. 216.
7. Taylor R.E., Kimbrough W.D., Powell R.W. Thermophysical Properties of Tantalum, Tungsten, and Tantalum-10 wt. per cent Tungsten at High Temperatures // J. Less Common Metals. 1971. V. 24. № 4. P. 369.
8. Арутюнов А.В., Банчила С.Н. Тепловые свойства тантал-вольфрамовых сплавов в области высоких температур // ТВТ. 1972. Т. 10. № 1. С. 190.
9. Ивлиев А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях (анализ советского и российского опыта) // ТВТ. 2009. Т. 47. № 5. С. 771.
10. Филиппов Л.П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М.: Изд-во Московского университета, 1967. 325 с.
11. Макаренко И.Н. Исследование теплопроводности и теплоемкости металлов в области температур 1000–2500 К. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Институт кристаллографии, 1970. 162 с.
12. Макаренко И.Н., Арутюнов А.В., Филиппов Л.П. Установка для измерения тепловых характеристик металлов при высоких температурах // Заводская лаборатория. 1969. № 9. С. 1129.
13. Румянцев А.В., Никишин М.А., Харюков В.Г. Бесконтактный метод измерения удельного электросопротивления металлов в области высоких температур // ПТЭ. 2019. № 3. С. 143.
14. Арутюнов А.В., Макаренко И.Н., Труханова Л.Н., Филиппов Л.П. Тепловые свойства тантала в области высоких температур // Вестник МГУ. Серия: физика–астрономия. 1970. № 3. С. 21.
15. Арутюнов А.В., Филиппов Л.П. Тепловые свойства вольфрама при высоких температурах. В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Издательство стандартов, 1972. Вып. 5. С. 97.
16. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З., Обидов Ф.У., Ибрагимов Н.Ф. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Рb–Са // ТВТ. 2014. Т. 52. № 1. С. 147.
17. Ивлиев А.Д., Черноскутов М.Ю., Мешков В.В., Куряченко А.А. Теплофизические свойства твердых растворов иттрий–гольмий в интервале температур от комнатной до 1400 К // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 336.

18. Мурлиева Ж.Х., Исхаков М.Э., Палчаев Д.К., Фарджева М.П., Черных Д.Г. Температурная зависимость электросопротивления сплавов, обусловленная динамическим и статическим беспорядком // ТВТ. 2012. Т. 50. № 5. С. 644.
19. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Казбеков К.К. Связь удельного сопротивления металлов с термической деформацией // ТВТ. 2007. Т. 45. № 5. С. 700.
20. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Изд-во ИЛ, 1962. 488 с.
21. Ковалихин С.В., Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И. Определение коэффициента теплового расширения карбида бора состава $B_{13}C_2$ // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 694.
22. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294.
23. Бельская Э.А. Излучательная способность и электросопротивление сплавов титана с алюминием и ванадием // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 509.
24. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Свойства сплавов Sn–Pb в твердом и жидком состояниях // ТВТ. 2006. Т. 44. № 3. С. 393.
25. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мозговой А.Г. Экспериментальное исследование плотности и коэффициента термического расширения перспективных материалов и теплоносителей жидкометаллических систем термоядерного реактора. Свинец-литиевая эвтектика // ТВТ. 2006. Т. 44. № 6. С. 838.

УДК 661.666

О ВЛИЯНИИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ НА КИНЕТИКУ ИХ РОСТА. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2023 г. К. Д. Гольдштейн^{1, 2}, М. А. Логунов^{1, 2}, Д. О. Потапов^{1, 2}, Н. Д. Орехов^{1, 2, 3, *}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Москва, Россия

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: nikita.orekhov@phystech.edu

Поступила в редакцию 11.02.2022 г.

После доработки 24.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

По мере роста сажевая частица претерпевает ряд существенных морфологических изменений (называемых “старением”), которые приводят к снижению реакционной способности поверхности частицы. В данной статье с помощью метода реакционной молекулярной динамики исследуется взаимодействие между молекулами ацетилена, находящимися в газовой фазе, и поверхностью сажевых частиц различной степени зрелости. Продемонстрировано, что разветвленная морфология “молодых” сажевых частиц и наличие наноразмерных полостей на их поверхности может являться еще одним эффектом, оказывающим весомое влияние на более высокую реакционную способность сажевых частиц.

DOI: 10.31857/S0040364423010179

ВВЕДЕНИЕ

Формирование сажи при горении и пиролизе углеводородных топлив является комплексным многостадийным процессом, многие этапы которого до сих пор остаются слабо изученными. Одной из основных трудностей является ограниченный перечень экспериментальных методов, позволяющих проводить прямой анализ процессов, протекающих в пламенах при температурах в диапазоне 1000–2000 К и характеризующихся достаточно быстрой кинетикой. Традиционно процесс образования сажи подразделяют на три этапа: на первом в ходе горения и пиролиза топлива происходит образование полиароматических углеводородов (ПАУ), на втором молекулы ПАУ объединяются в зародыши сажевых частиц (как правило, имеющие размер 1–3 нм), на третьем эти зародыши увеличиваются и объединяются в более сложные фрактальные комплексы микрометровых размеров. Подробный обзор актуальных представлений о механизмах сажеобразования дан в [1]. На текущий момент в научном сообществе сформировалась относительно цельная картина начальных стадий пиролиза простейших углеводородов и строения уже сформированных зрелых сажевых частиц. Механизмы же, ответственные за промежуточные процессы (нуклеацию и рост зародышей сажи), являются предметом наиболее бурных дискуссий.

По мере роста сажевая частица претерпевает ряд существенных морфологических изменений, которые принято называть “старением”. Сам по себе термин “старение” не имеет однозначного определения [2] и служит для обобщенного описания целого ряда физико-химических процессов, протекающих в сажевых частицах при высоких температурах. К таковым относятся графитизация, карбонизация, рост (из газовой фазы) и коалесценция (с другими подобными частицами). В совокупности эти процессы приводят к изменениям оптических и термодинамических свойств сажевых частиц, увеличению соотношения $[C]/[H]$ и плотности, упорядочению структуры на наноразмерных масштабах. Степень зрелости сажевых частиц сказывается также и на температуре их сублимации, которая может изменяться в широких пределах: от 2500 до 4500 К [3, 4].

Исторически же термин “старение” был введен в первую очередь для описания эффекта снижения реакционной способности поверхности сажевой частицы в процессе ее эволюции в условиях высоких внешних температур. Предполагается, что снижение реакционной способности в ходе старения связано преимущественно с увеличением отношения $[C]/[H]$ и графитизацией поверхности — оба этих процесса снижают концентрацию потенциальных точек связывания для молекул газового окружения. В численных моделях роста сажевых частиц для учета данного эффекта

вводится стерический параметр α , выступающий в составе предэкспоненциального множителя в уравнениях химических реакций на поверхности частицы. Сравнительный анализ, проведенный в работе [5], показывает, что в разных моделях значения параметра α различаются более чем на порядок. Подобный разброс подчеркивает наличие проблемы в детальном понимании процессов, ответственных за старение сажевых частиц и за сопутствующие ему изменения в морфологии поверхности.

В данной статье в рамках метода реакционной молекулярной динамики (МД) исследуется процесс взаимодействия между молекулами ацетилена, находящимися в газовой фазе, и поверхностью сажевых частиц различной степени зрелости. Показано влияние разветвленной морфологии сажевых частиц и наличия наноразмерных полостей на их поверхность на реакционную способность сажевых частиц.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Потенциал межчастичного взаимодействия. Все молекулярно-динамические расчеты проводились с использованием программного пакета “LAMMPS” [6, 7] и потенциала ReaxFF [8]. Шаг численного интегрирования уравнений движения составлял 0.1 фс. Для вывода систем на заданные температуры использовался термостат Нозе–Хувера [9] с константой связывания 50 фс.

Выбор потенциала межатомного взаимодействия — ключевой аспект любого МД-расчета, от которого зависит достоверность полученных данных. Описание поведения углерода при высоких температурах требует учета сложной химии этого элемента, атомы которого могут изменять степень гибридизации, образовывать ковалентные связи различной кратности, а также проявлять и более сложные многоатомные эффекты, такие как π -сопряжение. Описание всего этого перечня явлений — крайне сложная задача для аналитических МД-потенциалов, в особенности для аморфных [10, 11] и жидких фаз углерода [12]. В последние несколько лет эта проблема начала устраняться благодаря развитию машинно-обучаемых потенциалов, таких как GAP [13] или SNAP [14], однако на текущий момент они позволяют моделировать только углеродные системы без добавления каких-либо других атомов [15].

Ранее авторы работы сравнили нескольких наиболее распространенных моделей аналитических реакционных потенциалов в задаче моделирования углерода при высоких температурах [16] и продемонстрировали хорошее согласие с экспериментальными и квантово-химическими данными для потенциала ReaxFF с набором параметров СНО-2017 [17]. Результаты для этого набора

параметров показали хорошее согласие с экспериментальными данными при моделировании оксида графена [18]. Также данный набор параметров был применен для анализа изменения морфологии сажевых частиц при высоких температурах [19]. Многочастичный потенциал ReaxFF способен описывать акты образования и разрыва химических связей и требует для расчета энергии только координаты атомов, без задания в явном виде ковалентных связей. Помимо задач, связанных с высокотемпературной химией углеводородов, данный потенциал активно используется для моделирования высокоэнергетических соединений [20].

Классическая молекулярная динамика не является единственным численным подходом, используемым для атомистического моделирования сложных углеродных систем. Ряд квантово-химических методов, например метод теории функционала плотности, также активно применяются для изучения свойств углеродных материалов и наночастиц [21–24]. Преимуществом этих методов является то, что они не требуют внедрения в модель дополнительных эмпирических параметров и представляются, таким образом, более универсальными, чем классическая МД. Это, однако, обходится ценой больших вычислительных затрат — моделирование в рамках теории функционала плотности систем, содержащих даже сотню атомов, на наносекундных временах является практически невыполнимой задачей.

Классическая МД тоже является достаточно ресурсоемким подходом и не позволяет выходить далеко за пределы наноразмерных систем. Для описания кинетики процессов образования и роста сажевых частиц на макроскопических временных и пространственных масштабах применяются кинетические модели, в основе которых лежат системы дифференциальных уравнений, описывающих протекающие в исследуемой системе реакции [25–27]. При таком подходе все потенциально возможные механизмы течения реакций между реагентами должны быть учтены в модели заранее. Атомистическое же моделирование позволяет выявлять в том числе и неочевидные механизмы, влияющие на кинетику реакций, которыми потом могут быть дополнены уже существующие кинетические модели. В данной работе рассматривается самый простой сценарий взаимодействия сажевой частицы с молекулой газового окружения, ограниченный моделированием налета одиночной молекулы ацетилена. Такой упрощенный подход позволяет продемонстрировать влияние наноструктуры поверхности сажевой частицы на кинетику ее роста. В дальнейшем планируется распространить исследование на более широкий спектр молекул, включающий не только ацетилен, но и более тяжелые продукты пиролиза, наблюдающиеся в газовых смесях. Используемый

потенциал [17] позволяет описывать системы, состоящие из атомов углерода, водорода и кислорода, т.е. дает возможность моделировать в том числе и процессы окисления.

Генерация моделей сажевых частиц. Одной из основных подзадач данной работы является попытка сформировать морфологически реалистичную атомистическую структуру для зародыша сажевой частицы. Такой зародыш, как правило, имеет размер порядка нескольких нанометров и обладает менее упорядоченной и менее графитированной структурой, чем более взрослые сажевые частицы.

Вопрос о том, в рамках каких именно механизмов происходит формирование и рост зародышей сажевых частиц, является по-прежнему открытым. Долгое время предполагалось, что в формировании участвуют исключительно переконденсированные ПАУ (например, пирен [28–31], коронен [30–33]), однако даже при сравнительно высоких температурах ($T = 1500\text{--}2000\text{ К}$) они оказываются недостаточно реакционно способными [1], чтобы объяснить наблюдаемую скорость нуклеации сажи. В качестве альтернативных объяснений выдвигались, например, гипотезы о резонансно-стабилизированных димерах ПАУ [34, 35].

Модель молодой сажевой частицы. Для создания модели “молодой” сажевой частицы в расчетную ячейку с размерами $7 \times 7 \times 7\text{ нм}^3$ помещались молекулы ацетилен и молекулы ПАУ, как в экспериментальной работе [36] (рис. 1). Основным аргументом в пользу моделирования именно гетерогенной смеси из крупных ПАУ и легких молекул ацетилен стали результаты двух недавних экспериментальных исследований [36, 37]. В работе [36] с помощью методов электронной микроскопии была установлена атомистическая структура ПАУ, обнаруженных в областях образования сажи. По мнению авторов, эти молекулы, обладающие массами 180–600 Д, и выступают начальными реа-

гентами в процессе нуклеации сажи. Однако результаты [37] указывают на то, что концентрация ПАУ в типичных пламенах недостаточна для объяснения скорости нуклеации сажевых частиц — эту роль авторы, наоборот, отводят бензолу и более легким молекулам. Подобные противоречия могут объясняться участием в формировании зародышей сажевых частиц как более крупных полициклических продуктов, так и более легких неароматических молекул.

Используемый здесь подход отличается от большинства молекулярно-динамических расчетов, в которых формирование сажевых частиц моделируется в условиях первоначально однокомпонентной газовой фазы. В качестве такой фазы принимается либо набор ПАУ (например, пирен [28–31] или коронен [30–33]) — из предположений, что все молекулы первоначальной углеводородной смеси уже трансформировались в ароматические соединения), либо, наоборот, исходные молекулы топлива, например ацетилен [38, 39], метан [40], *n*-декан [41] и т.п. В первом варианте из-за высокой стабильности и малой реакционной способности ПАУ процессы их димеризации и роста оказываются существенно затруднены (в условиях отсутствия радикалов или более активных молекул), что вынуждает проводить моделирование при температурах $T = 2500\text{--}3000\text{ К}$ [42], заметно превышающих реальные значения в экспериментах. Во втором варианте МД расчет требует значительно больших временных масштабов моделирования: сначала требуется дождаться формирования ПАУ из первоначальной смеси (что само по себе может требовать субмикросекундных времен) и только потом рассматривать процесс формирования зародышей сажевых частиц.

В настоящей расчетной ячейке пропорции смеси подобраны таким образом, чтобы общее количество атомов углерода в молекулах ацетилен было равно общему количеству атомов углерода

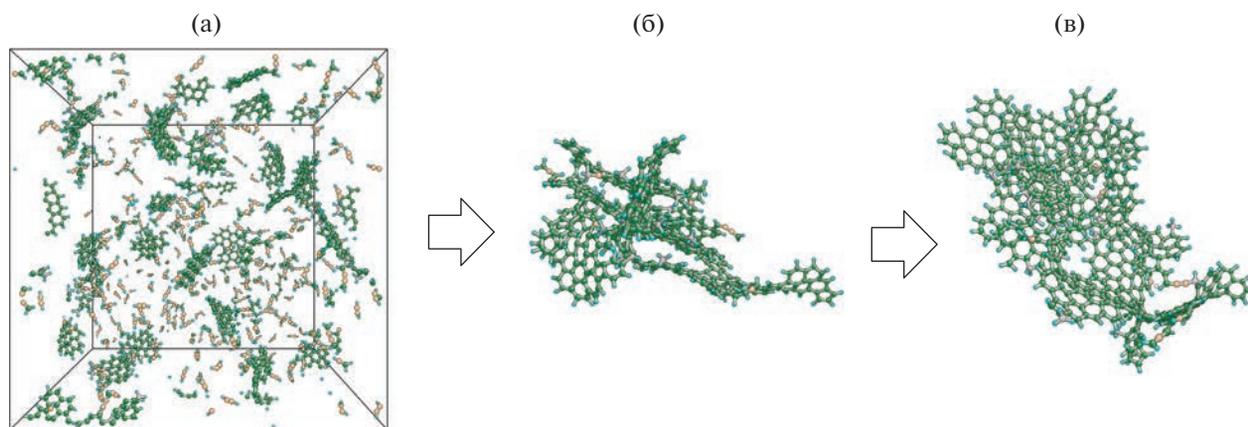


Рис. 1. Схема формирования молодой сажевой частицы в МД-расчете: (а) — исходная конфигурация молекул в системе, $t = 0\text{ нс}$; (б) — наиболее крупный кластер, $t = 5\text{ нс}$; (в) — наиболее крупный кластер, $t = 7\text{ нс}$.

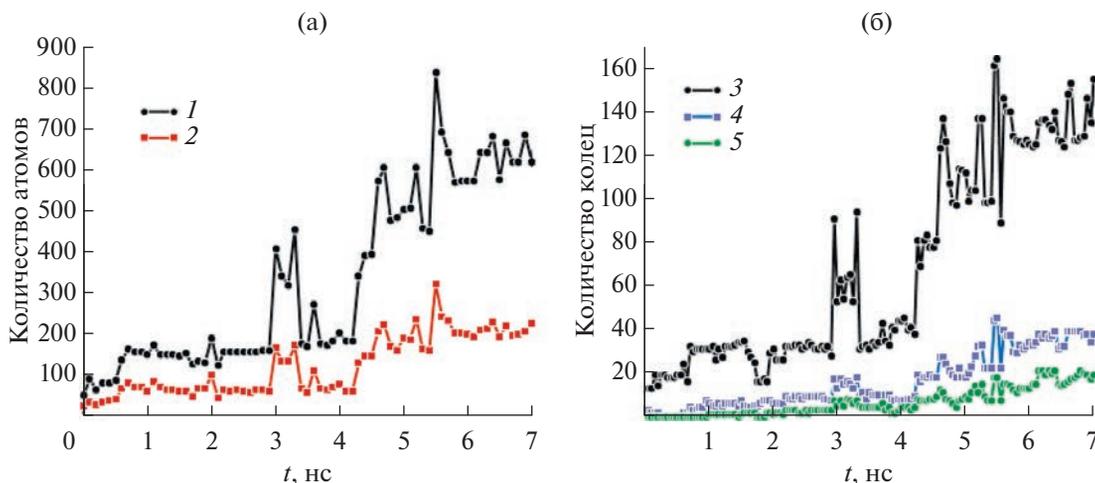


Рис. 2. Процесс формирования молодой сажевой частицы: (а) – зависимость количества атомов углерода (1) и водорода (2) в составе частицы от времени; (б) – количество углеродных колец в составе частицы с течением времени: 3 – гексагоны, 4 – пентагоны, 5 – гептагоны.

в ПАУ (по 800 в обеих подгруппах). Суммарное число атомов в расчетной ячейке составляло 1600 для углерода и 1166 для водорода, а плотность равна 0.01 г/см^3 .

Во время моделирования в системе поддерживалась постоянная температура $T = 2000 \text{ К}$. Выбор канонического ансамбля (NVT) обусловлен тем, что из-за происходящих экзотермических реакций моделируемая система может существенно отклоняться от начальных условий. Полное время моделирования составляло 7 нс, по истечении которого в расчетной ячейке была сформирована частица, насчитывающая 620 атомов углерода и 227 атомов водорода. На рис. 2 представлена динамика роста частицы, а также количество пяти-, шести- и семичленных колец в ее составе. По мере роста частицы соотношение $[C]/[H]$ увеличивается, достигая в конце значения 2.7, которое лишь немного выходит за пределы диапазона, характерного для молодой сажи ($[C]/[H] = 1.4\text{--}2.5$ [43]).

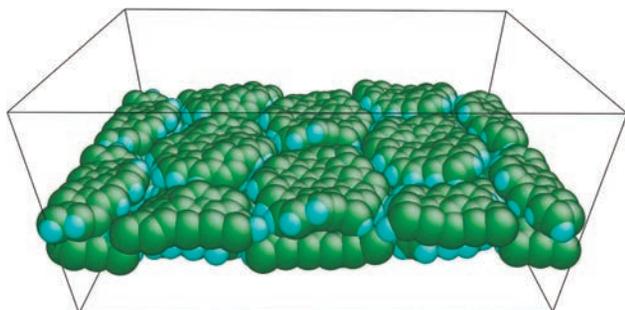


Рис. 3. Модель поверхности взрослой сажевой частицы, состоящая из слоев плотно расположенного циркумкоронена.

Модель “взрослой” сажевой частицы. В то время как молодые сажевые частицы характеризуются достаточно разупорядоченной аморфной структурой, взрослая сажа является более графитированной и преимущественно состоит из упорядоченных графеноподобных слоев. Среднее межслойное расстояние уменьшается по мере роста и старения частицы, достигая $3.3\text{--}3.5 \text{ \AA}$ [44], близких к аналогичным значениям для пиролитического графита. Для имитации таких графеноподобных слоев рассмотрены плоскости, замощенные молекулами циркумкоронена (рис. 3). Параметры такой системы соответствуют параметрам более взрослой сажи: среднее межслойное расстояние составляет $d \approx 3.5 \text{ \AA}$, а плотность $\rho \approx 1.9 \text{ г/см}^3$ [45]. В недавней работе было показано, что импульсный нагрев сажевых частиц до температур $T = 2500\text{--}3500 \text{ К}$ также может приводить к повышению их степени графитированности [46].

Методика моделирования соударений с молекулами газовой фазы. Для моделирования процесса взаимодействия молекулы ацетилена с поверхностью сажевой частицы выбрана ячейка постоянного объема с периодическими граничными условиями и размерами $10 \times 10 \times 10 \text{ нм}^3$ для “молодой” частицы и $5 \times 1.5 \times 3 \text{ нм}^3$ для “взрослой”. В ходе расчетов по направлению центра масс частицы запускалась молекула C_2H_2 (рис. 4). Чтобы исключить влияние термостата на процесс взаимодействия между C_2H_2 и сажевой частицей, расчеты производились в микроканоническом ансамбле (полная энергия системы оставалась постоянной). При этом как сами сажевые частицы, так и налетающие молекулы C_2H_2 были предварительно выведены на равновесную температуру $T = 2000 \text{ К}$ в ходе релаксации длительностью 0.1 нс. Полная

кинетическая энергия молекулы C_2H_2 в системе отсчета неподвижной частицы составляла $KE = 107.6$ кДж/моль. При этом поступательная скорость движения центра масс C_2H_2 , выбранная в соответствии с максимумом распределения Максвелла при $T = 2000$ К, равна $v = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1130$ м/с, где M – масса молекулы. Остальная часть KE распределялась по внутренним степеням свободы молекулы. Для набора статистики для каждого типа поверхности (“молодой” и “взрослой”) моделировалось 400 актов столкновения, различающихся начальным положением молекулы ацетилена (рис. 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В описанных выше молекулярно-динамических расчетах вычислялись моментальные расстояния между ближайшими атомами молекулы ацетилена и сажевой частицы d_{min} , а также длительность контакта между молекулой и частицей. Предполагалось, что частица и налетающая молекула находятся в контакте при выполнении условия $d_{min} < 7$ Å.

Для молодой сажевой частицы при этом наблюдалось три основных сценария взаимодействия ацетилена с поверхностью: 1) моментальный отскок, 2) образование короткоживущего невалентного комплекса, 3) ковалентное присоединение молекулы к частице (рис. 5). Для взрослой же частицы ни одного акта образования ковалентных связей в рамках проведенных расчетов зафиксировано не было, и все сценарии взаимодействия сводились либо к отскоку, либо к образованию невалентного комплекса.

На рис. 6 приведено распределение плотности вероятностей длительности контакта между налетающей молекулой ацетилена и обоими типами рассматриваемых сажевых частиц. Распре-

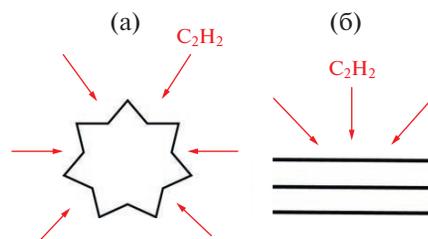


Рис. 4. Схема выполнения расчетов с молодой (а) и взрослой (б) частицами; стрелки – векторы направления поступательной скорости молекулы C_2H_2 .

деления имеют схожий вид для времен до 2 пс, т.е. для сценариев, когда происходит практически моментальный отскок (рис. 5а). Однако распределение для молодой частицы имеет гораздо больший “хвост” на длительных временах (времена контакта более 5 пс). Иными словами, для молодой частицы, в отличие от взрослой, наблюдается ряд ситуаций, в которых налетающая молекула проводит вблизи поверхности частицы более 5 пс. Это объясняется попаданием молекулы ацетилена в карманы на поверхности частицы сложной формы (см. рис. 1в). Экспериментальные данные НР-ТЕМ свидетельствуют о том, что для молодых частиц характерные размеры таких межслойных пустот могут превышать 0.5 нм [4], что также наблюдается и в настоящих расчетах. Молекулы газовой фазы, попав в такие межслойные пустоты, оказываются в условиях так называемого наноконфайнмента – в замкнутом или в почти замкнутом наноразмерном пространстве. Известно, что кинетика химических реакций в таких условиях может существенно изменяться [47].

Данный сценарий образования ковалентной связи в результате захвата в наноразмерную полость представлен на рис. 5в. В интервале времени $t = 0-5$ пс молекула летит в направлении ча-

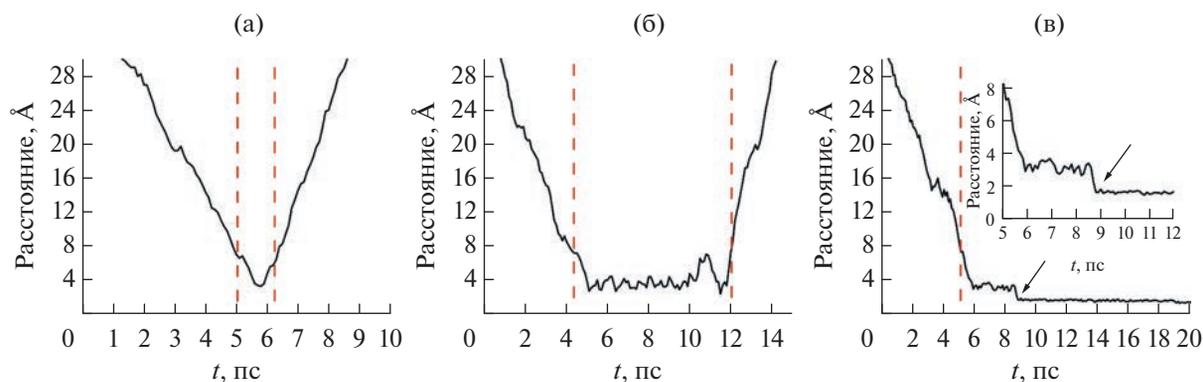


Рис. 5. Изменение расстояния d_{min} между C_2H_2 и поверхностью сажевой частицы (сплошные кривые) в ходе столкновения для трех характерных сценариев: (а) – моментальный отскок, (б) – образование короткоживущего невалентного комплекса, (в) – образование ковалентной связи между C_2H_2 и сажевой частицей; стрелки – момент образования связи; штриховые прямые – период контакта молекулы и частицы; на вставке – момент образования ковалентной связи увеличено.

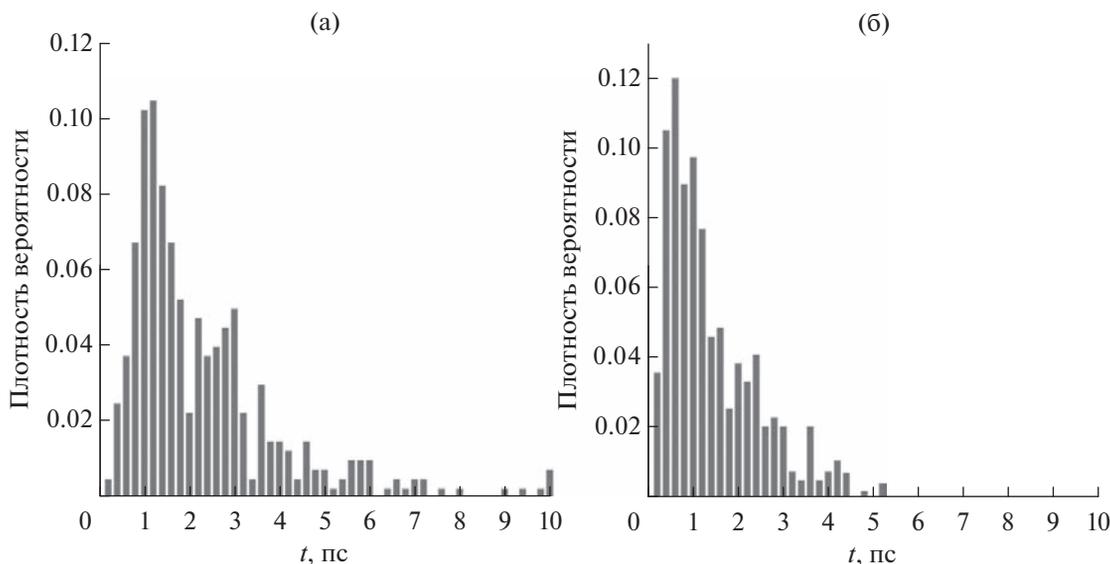


Рис. 6. Распределение длительностей контакта между молекулой ацетилена и молодой (а) и взрослой (б) частицами.

стицы, а в интервале $t = 6-9$ пс находится в контакте с ее поверхностью, но взаимодействует с ней исключительно невалентно. И только в момент $t \approx 9$ пс между молекулой и частицей образуется ковалентная связь: расстояние d_{\min} падает до $1.5-1.6 \text{ \AA}$, что соответствует типичной длине С–С-связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные результаты молекулярно-динамических расчетов свидетельствуют о том, что помимо известных причин, связанных с изменением элементного состава поверхности, за эффект старения и снижения реакционной способности сажевой частицы может отвечать и изменение самой морфологии ее поверхности. Более молодые частицы, характеризующиеся аморфной структурой, обладают сложной геометрией поверхности, изобилующей наноразмерными полостями. Наличие наноразмерных полостей создает благоприятные условия для протекания реакций образования ковалентных связей между молекулами газового окружения и поверхностью частицы за счет увеличения среднего времени контакта между ними. По мере же старения поверхность частицы графитируется и упорядочивается, что снижает концентрацию наноразмерных полостей и неоднородностей, тем самым останавливая действие описанного выше механизма.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 20-79-00245).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Chung S.H. Soot Formation in Laminar Counterflow Flames // Prog. Energy Combust. Sci. 2019. V. 74. P. 152.
2. Michelsen H.A., Colket M.B., Bengtsson P.-E. et al. A Review of Terminology Used to Describe Soot Formation and Evolution under Combustion and Pyrolytic Conditions // ACS Nano. American Chemical Society. 2020. V. 14. № 10. P. 12470.
3. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю. Исследование термодинамических свойств углеродных наночастиц методом лазерного нагрева // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 737.
4. Liu P., Li Z., Roberts W.L. Growth Network of PAH with 5-membered Ring: Case Study with Acenaphthylene Molecule // Combust. Flame. 2021. V. 230. P. 111449.
5. Veshkini A., Dworkin S.B., Thomson M.J. A Soot Particle Surface Reactivity Model Applied to a Wide Range of Laminar Ethylene/Air Flames // Combust. Flame. 2014. V. 161. № 12. P. 3191.
6. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1.
7. Kondratyuk N., Nikolskiy V., Pavlov D., Stegailov V. GPU-accelerated Molecular Dynamics: State-of-Art Software Performance and Porting from Nvidia CUDA to AMD HIP // Int. J. High Perform. Comput. Appl. 2021. V. 35. № 4. P. 312.
8. Chenoweth K., van Duin A.C.T., Goddard W.A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 5. P. 1040.
9. Nosé S. A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble // Mol. Phys. 1984. V. 52. № 2. P. 255.
10. Carla de Tomas C., Aghajamali A., Jones J.L. et al. Transferability in Interatomic Potentials for Carbon // Carbon. 2019. V. 155. P. 624.
11. Carla de Tomas C., Suarez-Martinez I., Marks N.A. Graphitization of Amorphous Carbons: A Comparative Study of Interatomic Potentials // Carbon. 2016. V. 109. P. 681.

12. Orekhov N.D., Stegailov V.V. Graphite Melting: Atomistic Kinetics Bridges Theory and Experiment // Carbon. 2015. V. 87. P. 358.
13. Rowe P., Deringer V.L., Gasparotto P. et al. An Accurate and Transferable Machine Learning Potential for Carbon // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. № 3. P. 034702.
14. Nguyen-Cong K., Bonilla M., Kolekar S. et al. Billion Atom Molecular Dynamics Simulations of Carbon at Extreme Conditions and Experimental Time and Length Scales // Proc. Int. Conf. for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis. St. Louis, 2021. P. 1.
15. Orekhov N., Logunov M. Atomistic Structure and Anomalous Heat Capacity of Low-density Liquid Carbon: Molecular Dynamics Study with Machine Learning Potential // Carbon. 2022. V. 192. P. 179.
16. Orekhov N., Ostroumova G., Stegailov V. High Temperature Pure Carbon Nanoparticle Formation: Validation of AIREBO and ReaxFF Reactive Molecular Dynamics // Carbon. 2020. V. 170. P. 606.
17. Ashraf C., van Duin A.C.T. Extension of the ReaxFF Combustion Force Field Toward Syngas Combustion and Initial Oxidation Kinetics // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 5. P. 1051.
18. Orekhov N.D., Bondareva J.V., Potapov D.O. et al. Mechanism of Graphene Oxide Laser Reduction at Ambient Conditions: Experimental and ReaxFF Study // Carbon. 2022. V. 191. P. 546.
19. Goldshtein K.D., Potapov D.O., Shadymov V.A. et al. Molecular Dynamics Analysis of Incipient Soot Morphology // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1787. № 1. 012044.
20. Pakhnova M., Kruglov I., Yanilkin A. et al. Search for Stable Cocystals of Energetic Materials Using the Evolutionary Algorithm Uspex // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 29. P. 16822.
21. Matsko N.L., Kruglov I.A. Plasmon–Polariton Modes in Fullerenes // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 49. P. 11873.
22. Popov Z.I., Sukhanova E.V., Kvashnin D.G. Metallocene Inspired 2D Metal Intercalated Carbon Allotropes: Stability and Properties via DFT Calculations // Carbon. 2021. V. 184. P. 714.
23. Grebenko A.K., Krasnikov D.V., Bubis A.V. et al. High-Quality Graphene Using Boudouard Reaction // Adv. Sci. 2022. V. 9. P. 2200217.
24. Zhukov S.S., Balos V., Hoffman G. et al. Rotational Coherence of Encapsulated Ortho and Para Water in Fullerene-C60 Revealed by Time-domain Terahertz Spectroscopy // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1.
25. Басевич В.Я., Медведев С.Н., Фролов С.М. и др. Макрокинетическая модель для расчета эмиссии сажи в дизеле // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 36.
26. Agafonov G.L., Bilera I.V., Vlasov P.A. et al. Unified Kinetic Model of Soot Formation in the Pyrolysis and Oxidation of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Shock Waves // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 5. P. 557.
27. Власов П.А., Варнатц Ю. Кинетическое моделирование сажеобразования при пиролизе различных алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 10. С. 39.
28. Schuetz C.A., Frenklach M. Nucleation of Soot: Molecular Dynamics Simulations of Pyrene Dimerization // Proc. Combust. Inst. 2002. V. 29. № 2. P. 2307.
29. Chakraborty D., Lischka H., Hase W.L. Dynamics of Pyrene-Dimer Association and Ensuing Pyrene-Dimer Dissociation // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. № 43. P. 8907.
30. Iavarone S., Pascazio L., Sirignano M. et al. Molecular Dynamics Simulations of Incipient Carbonaceous Nanoparticle Formation at Flame Conditions // Combust. Theory Model. 2017. V. 21. № 1. P. 49.
31. Mao Q., Hou D., Luo K.H. et al. Dimerization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules and Radicals under Flame Conditions // J. Phys. Chem. A. ACS. 2018. V. 122. № 44. P. 8701.
32. Grančič P., Martin J.W., Chen D. et al. Can Nascent Soot Particles Burn from the Inside? // Carbon. 2016. V. 109. P. 608.
33. Chen D., Totton T.S., Akroyd J. et al. Phase Change of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Clusters by Mass Addition // Carbon. 2014. V. 77. P. 25.
34. Thomson M., Mitra T. A Radical Approach to Soot Formation // Science. 2018. V. 361. P. 978.
35. Johansson K.O., Head-Gordon M.P., Schrader P.E. et al. Resonance-stabilized Hydrocarbon-radical Chain Reactions May Explain Soot Inception and Growth // Science. 2018. V. 361. P. 997.
36. Commodo M., Kaiser K., De Falco G. et al. On the Early Stages of Soot Formation: Molecular Structure Elucidation by High-resolution Atomic Force Microscopy // Combust. Flame. 2019. V. 205. P. 154.
37. Gleason K., Carbone F., Sumner A.J. et al. Small Aromatic Hydrocarbons Control the Onset of Soot Nucleation // Combust. Flame. 2021. V. 223. P. 398.
38. Zhang C., Zhang C., Ma Y., Xue X. Imaging the C Black Formation by Acetylene Pyrolysis with Molecular Reactive Force Field Simulations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 17. P. 11469.
39. Sharma A., Mukut K.M., Roy S.P. et al. The Coalescence of Incipient Soot Clusters // Carbon. 2021. V. 180. P. 215.
40. Lümmen N. ReaxFF-molecular Dynamics Simulations of Non-oxidative and Non-catalyzed Thermal Decomposition of Methane at High Temperatures // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. № 28. P. 7883.
41. Liu L., Xu H., Zhu Q. et al. Soot Formation of *n*-decane Pyrolysis: A Mechanistic View from ReaxFF Molecular Dynamics Simulation // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 760. P. 137983.
42. Mao Q., van Duin A.C.T., Luo K.H. Formation of Incipient Soot Particles from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A ReaxFF Molecular Dynamics Study // Carbon. 2017. V. 121. P. 380.
43. Michelsen H.A. Effects of Maturity and Temperature on Soot Density and Specific Heat // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. № 1. P. 1197.
44. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В. и др. Зависимость температуры сублимации образующихся в пламенах сажевых частиц от их размеров и структуры // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 1. С. 76.
45. Ouf F.-X., Bourrous S., Fauvel S. et al. True Density of Combustion Emitted Particles: A Comparison of Results Highlighting the Influence of the Organic Contents // J. Aerosol Sci. 2019. V. 134. P. 1.
46. Potapov D., Orekhov N. Mechanisms of Soot Thermal Decomposition: Reactive Molecular Dynamics Study // Combust. Flame. 2023. V. 249. P. 112596.
47. Grommet A.B., Feller M., Klajn R. Chemical Reactivity under Nanoconfinement // Nat. Nanotechnol. 2020. V. 15. № 4. P. 256.

УДК 532.542.4

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ТЕЧЕНИЯ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ КАНАЛЕ ПРЯМОУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ С ПОВОРОТОМ НА 90°

© 2023 г. В. Д. Голубков*, А. В. Гарбарук

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, лаборатория
“Вычислительная гидроаэроакустика и турбулентность”, Санкт-Петербург, Россия*

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

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В работе проведено численное моделирование турбулентного течения во вращающемся канале прямоугольного сечения с поворотом на 90° методом WMLES, исследовано влияние вращения на структуру течения. Выполнено исследование точности различных полуэмпирических моделей турбулентности для замыкания уравнений Рейнольдса для течений данного типа путем сравнения с результатами WMLES как при наличии вращения, так и при его отсутствии.

DOI: 10.31857/S0040364423010167

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время подавляющая доля электроэнергии вырабатывается на тепловых и атомных электростанциях с помощью турбогенераторов. При работе турбогенератора в обмотках ротора, статора и активной стали выделяется тепло, которое необходимо от них отводить. Превышение температуры активных частей над классом нагревостойкости изоляции приводит к ее ускоренному тепловому старению, что может послужить причиной аварийных ситуаций на электростанциях. Поэтому вопросы разработки, проектирования и оптимизации системы охлаждения турбогенератора очень важны. В инженерной практике применяются различные подходы для расчета системы охлаждения, в том числе используются численные решения уравнений Рейнольдса (RANS).

Система охлаждения ротора турбогенератора состоит из множества прямоугольных вращающихся каналов, одним из типичных ее элементов является канал с поворотом на 90°.

Опыт исследований влияния вращения и поворота на течение в канале достаточно обширен. В частности, течения в прямых вращающихся каналах, ориентированных параллельно (аксиальных) и перпендикулярно (радиальных) оси вращения, хорошо изучены численно [1–10] и экспериментально [11–13]. В этих каналах исследованы структура потока, влияние вращения на эту структуру и турбулентные характеристики, а также корреляции числа Нуссельта на стенках в зависимости от безразмерных критериев течения. Суще-

ствует множество работ по исследованию течения в круглых каналах с поворотом на 90° [14–17], а также во вращающихся каналах с поворотом на 180° [18–22], где предприняты попытки оптимизации формы таких каналов для снижения их сопротивления. Кроме того, показана возможность создания анизотропных RANS-моделей турбулентности с улучшенными возможностями предсказания влияния вращения.

Примером исследования течения в каналах квадратного сечения с резким поворотом на 90°, где отрыв потока вызван скорее формой канала, нежели неблагоприятным градиентом давления, является работа [23], в которой приведено сравнение данных эксперимента, прямого численного моделирования и RANS. Различия в профилях скорости и турбулентных характеристиках за поворотом составляет до 40%, что говорит о посредственной точности моделирования течений в каналах такого типа с помощью RANS-подхода. Касательно течений во вращающихся каналах прямоугольного сечения с поворотом на 90° авторам не удалось найти каких-либо экспериментальных или численных исследований. Данная работа призвана хотя бы отчасти восполнить этот пробел.

Таким образом, целью работы является оценка точности расчета течения во вращающемся прямоугольном канале с поворотом на 90° методом RANS. К сожалению, натурный эксперимент в роторе вращающегося турбогенератора позволяет получить только интегральные характеристики потока в каналах системы охлаждения, что недостаточно для оценки точности RANS-расчетов.

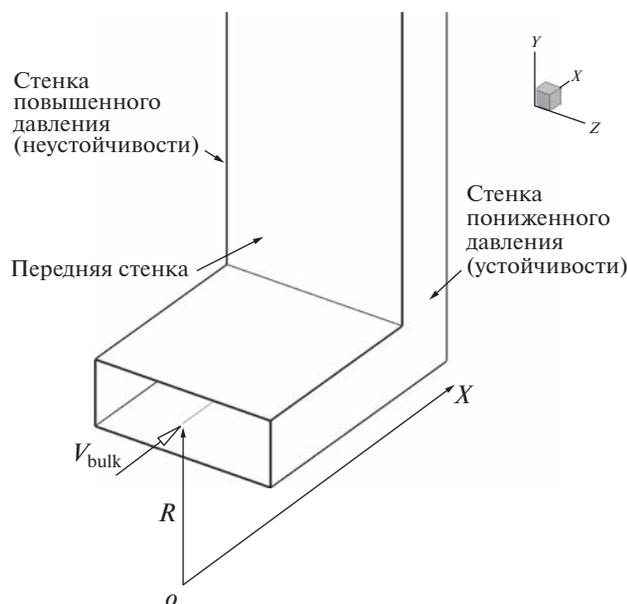


Рис. 1. Вращающийся канал прямоугольного сечения с поворотом на 90° .

Поэтому в данной работе проведен расчет существенно более точным по сравнению с RANS вихреразрешающим методом WMLES, результаты которого использованы в качестве “эталонных”.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Размеры канала и параметры рассматриваемого течения выбраны таким образом, чтобы соответствовать средним значениям в каналах ротора типичного турбогенератора. В частности, выбранные размеры сечения канала соответствуют сечению вентиляционных каналов в роторе турбогенератора с воздушным охлаждением средней мощности, а угловая скорость вращения канала равна угловой скорости вращения такого ротора.

Рассматривается течение воздуха в канале с поворотом на 90° , вращающемся вокруг оси oX (рис. 1), расположенной в плоскости симметрии канала. Расстояние от оси вращения до центра аксиального (ориентированного вдоль оси oX) канала составляет R . Прямоугольное сечение канала имеет размеры $H \times 2.78H$, где $H = 0.125R$. В роторе реального турбогенератора длина канала перед поворотом достаточна для установления развитого режима течения. Длина аксиальной части канала составляет $3H$, и течение в окрестности входной границы полагается установившимся. Выходная граница канала расположена на расстоянии $30H$ от поворота и имеет неплоскую форму: все точки ее поверхности находятся на одном радиусе от оси вращения.

Газ полагается совершенным с постоянными вязкостью и теплопроводностью, не зависящими от температуры. Число Рейнольдса, посчитанное по среднемассовой скорости V_{bulk} , высоте канала H и кинематической вязкости газа ν , равно $Re = HV_{\text{bulk}}/\nu = 14500$ (что примерно соответствует числу Рейнольдса, построенному по динамической скорости, $Re_\tau = 415$), число Маха на входе в канал построено по среднемассовой скорости и скорости звука на входной границе a : $M = V_{\text{bulk}}/a = 0.12$ (течение слабосжимаемо).

Для оценки влияния эффектов вращения в работе рассматривается как течение в неподвижном канале, так и течение в канале, вращающемся с угловой скоростью $\omega = 100\pi$ рад/с, чему соответствует число Россби $Ro = \omega H/V_{\text{bulk}} = 0.035$. Для течений с таким числом Россби характерны явления стабилизации и дестабилизации течения на сторонах пониженного и повышенного давления соответственно, а также возникновение вихрей Тейлора–Гетлера [24].

Температура воздуха на входе в канал составляет $T_b = 340$ К, температура стенок постоянна и равна $T_w = 400$ К. Число Грасгофа, построенное по центробежной силе, равно $Gr = \beta \Delta T \omega^2 R H^3 / \nu^2 = 4.5 \times 10^8$. Число Ричардсона $Ri = Gr/Re^2 \approx 2.14$ близко к единице, что свидетельствует о смешанном режиме конвекции [25]. Для учета влияния свободной конвекции рассматривается именно сжимаемая жидкость.

Так как целью данной работы является оценка точности RANS-моделей турбулентности в сравнении с вихреразрешающим расчетом, задача решалась в двух постановках. В первой из них решаются стационарные уравнения Рейнольдса, замкнутые с использованием различных моделей турбулентности. Во второй постановке использовался вихреразрешающий подход – LES с пристеночным RANS-моделированием (WMLES).

Для моделирования турбулентности в RANS-расчетах использовались модели турбулентности, которые способны учитывать влияние вращения на поток: SA RC [26], $k-\epsilon$ RNG RC EWT [27], $k-\omega$ SST RC [28] и BSL-EARSM [29]. WMLES [30] предполагает решение отфильтрованных уравнений Навье–Стокса, замкнутых с использованием подсеточной модели Смагоринского в большей части расчетной области (вне пограничного слоя и во внешней его области), в оставшейся части пограничного слоя для замыкания уравнений движения применяется алгебраическая модель Прандтля.

Уравнения движения рассматриваются во вращающейся неинерциальной системе координат, поэтому в них в явном виде присутствуют центробежная и кориолисова силы. Поскольку сила тяжести много меньше центробежной силы, она не рассматривается.

На входной границе задаются профиль скорости и турбулентные характеристики развитого течения, посчитанные по модели BSL-EARSM в несжимаемой постановке, и постоянная температура $T_b = 340$ К. В WMLES турбулентные пульсации на входе создаются с помощью генератора синтетической турбулентности STG [31]. На выходной границе задается постоянное давление. Строго говоря, в общем случае давление на выходной границе канала не является постоянным из-за действия центробежной и кориолисовой сил. Благодаря цилиндрической форме выхода влияние первой из них отсутствует, влиянием силы Кориолиса пренебрегается. Дополнительные расчеты показали, что это допущение влияет на течение лишь в малой окрестности выхода ($<1H$) и не затрагивает область течения, представляющую интерес. На твердых стенках задаются условие прилипания и постоянная температура T_w .

Симметричные относительно плоскости симметрии канала многоблочные структурированные расчетные сетки с первым пристенным шагом $h_1 = 10^{-3}H$ обеспечивают безразмерное расстояние от стенки до центра первой ячейки $y^+ < 1$ по всей поверхности стенок за исключением малой окрестности острой кромки поворота. Шаги расчетной сетки в центральной части канала для WMLES удовлетворяют требованиям для подобных расчетов: $\Delta x = \delta/10$, $\Delta z = \delta/20$, где $\Delta z \leq \Delta y \leq \Delta x$ — максимальные размеры ячейки в направлениях x , y , z соответственно, а $\delta = H/2$ — толщина пограничного слоя в развитом течении. Общий размер сеток для RANS- и WMLES-расчетов составил 1.1 и 5.2 млн ячеек соответственно.

Задача решалась в прикладном пакете ANSYS Fluent 19R1. В RANS-расчетах для решения системы уравнений использовался сопряженный решатель coupled [32]. Пространственная дискретизация уравнений производилась по противопоточной схеме второго порядка SOU [33]. Для интерполяции давления на грань использовалась схема PRESTO! [34]. Интерполяция плотности и величин, замыкающих уравнения Рейнольдса, производилась по схеме SOU. Для вычисления градиентов применялась схема Грина–Гаусса GGCB [35], записанная относительно центров ячеек. В случае наличия вращения в процессе решения для улучшения сходимости постепенно уменьшались число Куранта и коэффициенты релаксации для давления и количества движения.

В WMLES-расчетах для пространственной дискретизации уравнений сохранения момента импульса и энергии использовались центрально-разностные схемы (CD), для интерполяции давления — схема PRESTO!, а для градиентов — схема GGCB.

В качестве начального приближения использовалось решение, полученное по модели BSL-EARSM с наложенными с помощью внутренних средств

Fluent турбулентными пульсациями. Шаг по времени выбирался исходя из выполнения условия ограничения числа Куранта единицей в большей части расчетной области (в зонах сгущения сетки число Куранта незначительно превышает единицу) и составил $\Delta t = 0.016 T_{conv}$, где $T_{conv} = H/V_{bulk}$.

Осреднение проводилось после установления средних значений среднемаховой скорости и трения на стенках на протяжении $T_{ave} = 185 T_{conv}$ для течения без вращения и с вращением.

Расчеты проводились на вычислительном кластере Санкт-Петербургского политехнического университета “Торнадо” с использованием двух узлов, состоящих из 56 процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 2.6 ГГц каждый, и занимали порядка 100 ч на один вихререзающий расчет.

СТРУКТУРА ТЕЧЕНИЯ И ВЛИЯНИЕ ВРАЩЕНИЯ

Структура течения, полученная по результатам WMLES-расчетов для неподвижного и вращающегося каналов, представлена на рис. 2. В неподвижном аксиальном канале (рис. 2а, цифра 1) в развитом течении присутствуют четыре основных и угловых вторичных вихря, практически симметричных относительно плоскости симметрии аксиального канала. Часть потока отрывается от нижней стенки в окрестности внешнего угла поворота, при этом возникает вихрь 2. При повороте поток отрывается от внутреннего угла поворота, и образуется отрывная зона, состоящая из двух симметричных вихрей 3, размер которой можно оценить по пристеночным линиям тока на передней стенке канала (причиной неидеальности симметрии является конечное время осреднения решения). После поворота структура вторичных токов меняется, образуется два основных вихря 4, 5,

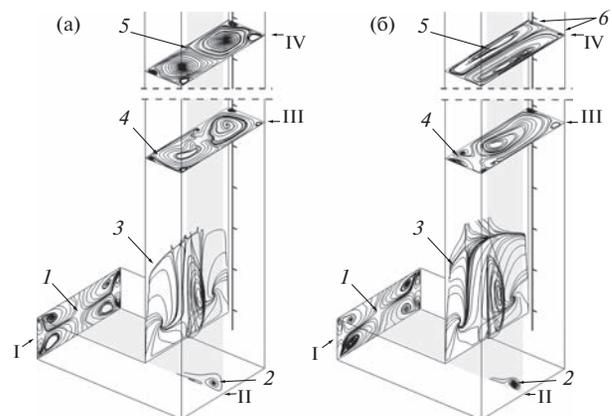


Рис. 2. Общая структура течения без вращения (а) и с вращением (б): 1 — входная граница, II — сечение $Z = 0$, III — сечение $Y = R + 5.5H$, IV — сечение $Y = R + 25.5H$.

аналогичных вихрям Дина, возникающим в круглых каналах с поворотом.

Основное влияние вращения выражается в существенном нарушении симметрии (рис. 2б). Отрыв 3 становится более протяженным у стороны пониженного давления и менее протяженным у противоположной стороны, однако площадь отрыва, определяемая по пристеночным линиям тока на передней стенке, не изменяется. После поворота вращающееся течение устанавливается дольше, образуются два крупных вторичных вихря 5, вытянутых вдоль длинной стенки канала. В углах, смежных со стороной повышенного давления, вторичных токов не образуется, размер угловых вторичных токов на стороне пониженного давления b меньше, чем в неподвижном канале.

Сравнение осредненного числа Нуссельта, вычисленного по формуле $Nu = \langle q_w \rangle H / (\lambda(T_w - T_b))$, на стенках для случаев без вращения и с вращением свидетельствует о том, что при повороте интенсивность теплоотдачи изменяется при наличии вращения, возникает асимметрия (рис. 3). На стороне повышенного давления число Нуссельта примерно такое же, как и в неподвижном канале, но на противоположной стороне интенсивность теплоотдачи с удалением от поворота падает из-за затухания турбулентных пульсаций скорости и температуры.

Несмотря на увеличение максимальной длины отрывной зоны, ни ее площадь, ни занимаемый вихрями объем не меняются значительно. Тем не менее перепад давления уменьшается как на участке отрыва и перестроения потока, так и на всем участке поворота (табл. 1, сечения 2–3 и 1–3 соответственно). Это связано с тем, что при наличии вращения центробежная сила способствует повороту течения в радиальный канал. Здесь 1 – сечение $x = 3H$, 2 – сечение $y = R + 0.5H$, 3 – сечение $y = R + 5.5H$.

При наличии вращения средняя интенсивность теплоотдачи на стенках уменьшается на 7%, перепад температуры на повороте увеличива-

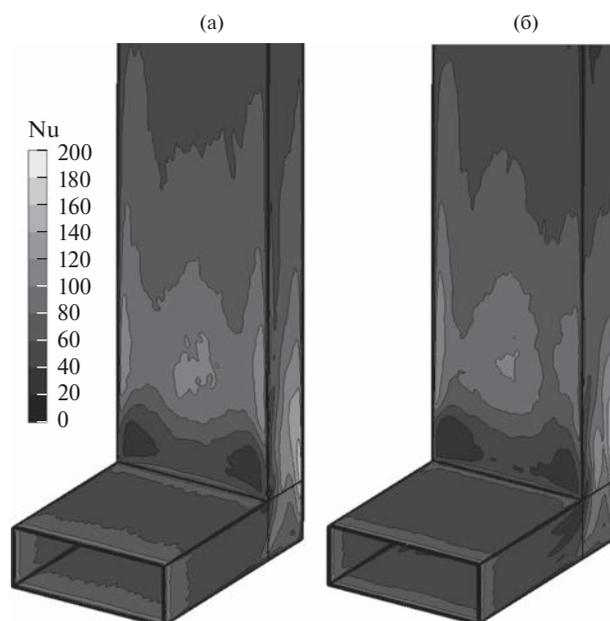


Рис. 3. Распределение числа Нуссельта на стенках неподвижного (а) и вращающегося (б) каналов.

ется на 15%. Согласно многочисленным исследованиям течений во вращающихся каналах, вращение приводит к значительной интенсификации теплообмена. В данном течении этого не происходит по причине существенных дополнительных вторичных токов на стороне повышенного давления (вихрей Тейлора–Гетлера). Однако наличие вращения приводит к уменьшению пульсаций скорости и температуры и числа Нуссельта соответственно на стороне пониженного давления по сравнению с неподвижным каналом.

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ МОДЕЛЕЙ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Течение в канале с поворотом без вращения. При повороте все рассмотренные полуэмпирические модели турбулентности (SA RC, k – ϵ RNG RC EWT,

Таблица 1. Сравнение характеристик течения в неподвижном и вращающемся канале на участке поворота

	Ro = 0	Ro = 0.035	Δ , %
Максимальная длина отрывной зоны	$2.37H$	$2.57H$	8
$(p_2 - p_3)/0.5\rho v^2$	0.353	0.288	–18
$(p_1 - p_3)/0.5\rho v^2$	1.333	1.147	–14
Разность средних температур в сечениях 3–1 ΔT_{13} , К	10.0	11.4	15
Среднее число Нуссельта на стенках между сечениями 1 и 3 $\langle Nu \rangle_{13}$	71.6	66.4	–7

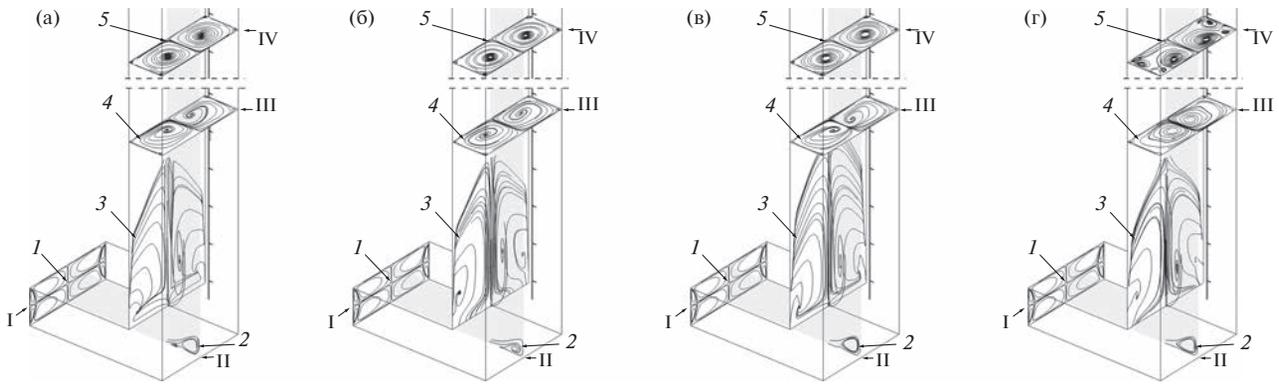


Рис. 4. Структура течения без вращения, предсказываемая моделями: (а) – SA RC, (б) – $k-\epsilon$ RNG RC EWT, (в) – $k-\omega$ SST RC, (г) – BSL-EARSM.

$k-\omega$ SST RC, BSL-EARSM) существенно завышают протяженность отрыва на передней стенке канала (рис. 4 и табл. 2) по сравнению с результатом WMLES. Это приводит к значительному увеличению перепада давления на участке отрыва и перестроению потока. Однако чувствительность перепада давления на всем участке поворота к длине отрывной зоны невелика (табл. 2).

В радиальной части канала только нелинейная модель турбулентности BSL-EARSM правильно предсказывает наличие угловых вторичных токов, хотя крупные вихревые структуры смещает к передней стенке. Что касается остальных моделей, они правильно предсказывают размер и положение крупных вторичных вихрей.

По сравнению с вихреразрешающим расчетом RANS-модели существенно занижают интенсивность теплоотдачи в области отрыва на передней стенке (рис. 5). Среднее число Нуссельта при повороте (на стенках между сечениями $x = 3H$ и $y = R + 5.5H$) ниже на 11–20%, поэтому разница температур меньше (табл. 2).

Течение в канале с поворотом с вращением. Как уже было показано, при наличии вращения вихреразрешающий расчет предсказывает увеличение максимальной длины отрывной зоны без изменения занимаемой ею площади (рис. 2). Из RANS-моделей турбулентности это воспроизводит только модель турбулентности BSL-EARSM (рис. 6г), линейные модели турбулентности, напротив, предсказывают как уменьшение длины и занимаемой площади отрывной зоны, так и уменьшение перепада давления при повороте по сравнению с неподвижным каналом (табл. 3). Кроме того, линейные модели турбулентности не воспроизводят правильной структуры вторичных токов в радиальной части канала (рис. 6).

Столь различная реакция на вращение приводит к улучшению согласования моделей турбулентности и вихреразрешающего расчета. Распределение чисел Нуссельта при повороте (на стенках между сечениями $x = 3H$ и $y = R + 5.5H$) с наличием вращения приближается к результатам вихреразрешающего моделирования (рис. 7), для всех

Таблица 2. Сравнение интегральных характеристик потока для невращающегося канала на участке поворота

Ro = 0	WMLES	SA RC	$k-\epsilon$ RNG RC EWT	$k-\omega$ SST RC	BSL-EARSM
Максимальная длина отрывной зоны	2.37H	3.08H (+30%)	4.65H (+96%)	4.14H (+75%)	3.45H (+46%)
$(p_2 - p_3)/0.5\rho v^2$	0.353	0.463 (+31%)	0.490 (+39%)	0.624 (+77%)	0.578 (+64%)
$(p_1 - p_3)/0.5\rho v^2$	1.333	1.403 (+5%)	1.433 (+7%)	1.556 (+17%)	1.527 (+15%)
Разность средних температур в сечениях 3–1 ΔT_{13} , К	10.0	8.7 (–13%)	9.3 (–7%)	9.5 (–5%)	9.5 (–5%)
Среднее число Нуссельта на стенках между сечениями 1 и 3 $\langle Nu \rangle_{13}$	71.6	56.7 (–21%)	63.9 (–11%)	60.8 (–15%)	63.8 (–11%)

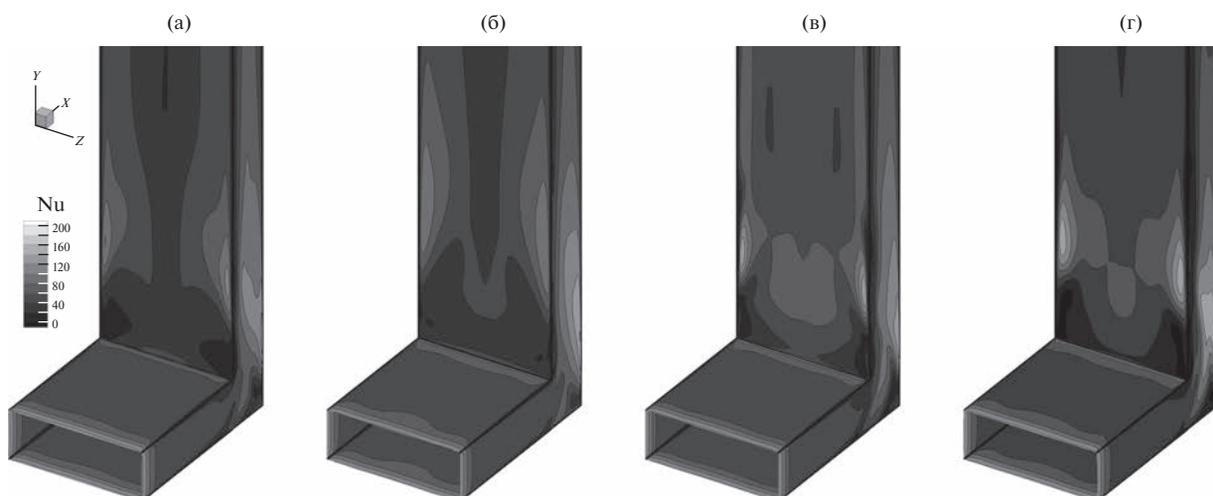


Рис. 5. Распределение числа Нуссельта на повороте для моделей: (а) – SA RC, (б) – $k-\varepsilon$ RNG RC EWT, (в) – $k-\omega$ SST RC, (г) – BSL-EARSM.

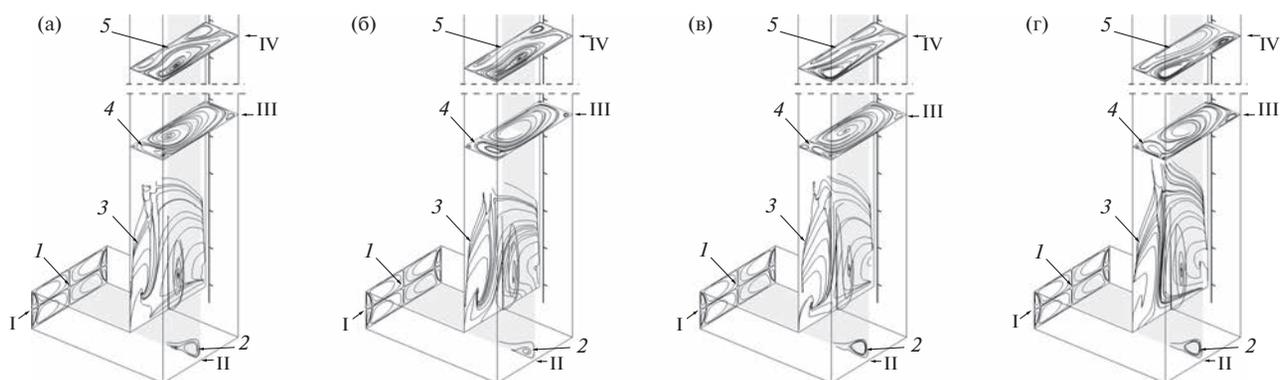


Рис. 6. Структура течения с вращением, предсказываемая моделями: (а) – SA RC, (б) – $k-\varepsilon$ RNG RC EWT, (в) – $k-\omega$ SST RC, (г) – BSL-EARSM.

Таблица 3. Сравнение интегральных характеристик потока для вращающегося канала на участке поворота

$Ro = 0.035$	WMLES	SA RC	$k-\varepsilon$ RNG RC EWT	$k-\omega$ SST RC	BSL-EARSM
Максимальная длина отрывной зоны	$2.57H$	$2.9H (+13\%)$	$3.32H (+29\%)$	$2.88H (+12\%)$	$3.45H (+34\%)$
$(p_2 - p_3)/0.5\rho v^2$	0.288	0.355 (+23%)	0.319 (+11%)	0.431 (+50%)	0.415 (+44%)
$(p_1 - p_3)/0.5\rho v^2$	1.147	1.191 (+4%)	1.154 (+1%)	1.284 (+12%)	1.274 (+11%)
Разность средних температур в сечениях 3–1 ΔT_{13} , К	11.4	10.4 (–9%)	11.2 (–2%)	11.4 (<1%)	11.2 (–2%)
Среднее число Нуссельта на стенках между сечениями 1 и 3 $\langle Nu \rangle_{13}$	66.4	53.0 (–20%)	61.0 (–8%)	57.7 (–13%)	62.0 (–7%)

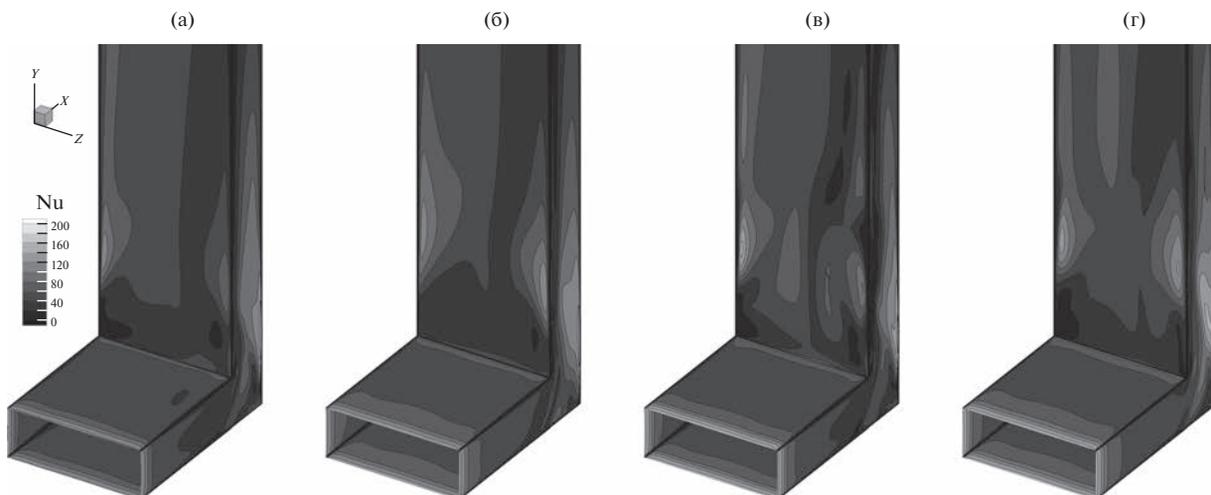


Рис. 7. Распределение числа Нуссельта на повороте для моделей: (а) – SA RC, (б) – k – ϵ RNG RC EWT, (в) – k – ω SST RC, (г) – BSL-EARSM.

моделей турбулентности точность предсказания среднего числа Нуссельта при повороте вырастет на 1–4%, как и точность предсказания разности температур (табл. 3). Тем не менее нельзя исключать, что такое улучшение согласования является результатом взаимной компенсации ошибок в RANS. С изменением скорости вращения ошибка RANS-моделей может возрасти, а согласование с вихререзшающим расчетом – уменьшиться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено численное исследование турбулентного течения во вращающемся канале прямоугольного сечения с поворотом на 90°. Проведен численный эксперимент методом WMLES, исследовано влияние вращения на течение. Изучена точность RANS-подхода с использованием различных полуэмпирических моделей турбулентности путем сравнения с результатами численного эксперимента.

Показано, что при наличии вращения вихререзшающий расчет предсказывает смещение отрывной зоны к стороне пониженного давления и уменьшение потерь давления при повороте. Средняя интенсивность теплоотдачи при повороте уменьшается на 7%, разность температур увеличивается на 15% по сравнению с неподвижным каналом.

Установлено, что при отсутствии вращения независимо от используемой модели турбулентности длина зоны отрыва, предсказанная методом RANS, существенно завышена. Коэффициент теплоотдачи при этом занижается на 11–21% и разность температур при повороте завышается на 4–13% по сравнению с результатами WMLES.

Влияние вращения на результаты RANS диаметрально противоположно влиянию, наблюдаемому в WMLES. Полуэмпирические модели турбулентности предсказывают уменьшение отрывной зоны при наличии вращения. Это приводит к улучшению согласования интегральных характеристик при повороте с результатами вихререзшающего расчета. Возможно, такое улучшение является результатом компенсации ошибок в RANS.

Наименьшую точность при расчете неподвижных и вращающихся течений в прямоугольном канале с поворотом на 90° дает SA RC-модель турбулентности с одним уравнением для замыкания уравнений Рейнольдса. Модели с большим количеством уравнений имеют приблизительно одинаковую предсказательную способность, их точность ограничена скорее самим RANS-подходом, нежели особенностями построения конкретной модели.

Расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра СПбПУ “Политехнический” при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации программы Научного центра мирового уровня по направлению “Передовые цифровые технологии” СПбПУ (соглашение № 075-15-2020-934 от 17.11.2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pallares J., Davidson L.* Large-eddy Simulation of Turbulent Flow in a Rotating Square Duct // *Phys. Fluids*. 2000. V. 12. № 11. P. 2878.
2. *Grundestam O., Wallin S., Johansson A.V.* Direct Numerical Simulations of Rotating Turbulent Channel Flow // *Fluid Mech*. 2008. V. 598. P. 177.
3. *Martensson G.E., Gunarsson J., Johansson A.V., Moberg H.* Experimental Investigation of a Rapidly Rotating Turbulent Duct Flow // *Exp. Fluid*. 2002. V. 33. P. 482.

4. *Fasquelle A., Pellé J., Harmand S., Shevchuk I.* Numerical Study of Convective Heat Transfer Enhancement in a Pipe Rotating around a Parallel Axis // *J. Heat Transfer*. 2014. V. 136. № 5. HT-12-1501.
5. *Morris W.D., Woods J.L.* Heat Transfer in the Entrance Region of Tubes Rotate about Parallel Axis // *Archive J. Mech. Eng. Sci.* 1985. V. 20. № 6. P. 319.
6. *Qin Z., Plecher R.* Large Eddy Simulation of Turbulent Heat Transfer in a Square Duct // *Int. J. Heat Fluid Flow*. 2006. V. 27. № 3. P. 371.
7. *Hsieh A.S., Biringen S.* Effects of Rotation on Turbulent Production // *J. Appl. Math. Phys.* 2019. V. 7. P. 298.
8. *Dutta S., Andrews M.J., Han J.* Prediction of Turbulent Heat Transfer in Rotating Smooth Square Ducts // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1996. V. 39. № 12. P. 2505.
9. *Сухов Р.Д.* CFD-моделирование движения потока жидкости во вращающемся канале // *Инновационный потенциал развития науки в современном мире. Сб. ст. по матер. Междун. науч.-практ. конф. Уфа. 24 сент. 2019. Уфа: НИЦ “Вестник науки”, 2019. С. 26.*
10. *Вачагина Е.К.* Гидродинамическая структура потока при течении вязких жидкостей во вращающихся конфузор-диффузорных каналах // *Изв. РАН. Механика жидкости и газа*. 2016. № 4. С. 21.
11. *Hellström L.H.O., Zlatinov M.B., Cao G., Smiths A.J.* Turbulent Pipe Flow Downstream a 90° Bend // *J. Fluid Mech.* 2013. V. 735. R7.
12. *Morris W.D., Dias F.M.* Turbulent Heat Transfer in a Revolving Square-sectioned Tube // *Mech. Eng. Sci.* 1980. V. 22. № 2. P. 95.
13. *Morris W.D., Ghavami-Nasr G.* Heat Transfer Measurements in Rectangular Channels with Orthogonal Mode Rotation // *J. Turbomach.* 1991. V. 113. P. 339.
14. *Lupi V., Canton J., Schlatter P.* Global Stability Analysis of a 90°-Bend Pipe Flow // *Int. J. Heat Fluid Flow*. 2020. V. 86. 108742.
15. *Naji Abhari M., Ghodsian M., Vaghefi M., Panahpur N.* Experimental and Numerical Simulation in a 90° Bend // *Flow Meas. Instrum.* 2010. V. 21. № 3. P. 292.
16. *Dutta P., Saha S., Nandi N., Pal N.* Numerical Study on Flow Separation in 90° Pipe Bend under High Reynolds Number by $k-\epsilon$ Modelling // *Eng. Sci. Technol. Int. J.* 2016. V. 19. № 2. P. 904.
17. *Liou T.-M., Chen C.-C., Chen M.-Y.* TLCT and LDV Measurements of Heat Transfer and Fluid Flow in a Rotating Sharp Turning Duct // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2001. V. 44. № 9. P. 1777.
18. *Gallo M., Astaría T., Carlomagno G.M.* Heat Transfer Measurements in Rotating Channel // *12th Int. Symp. on Flow Visualization*. Germany. 2006.
19. *Gallo M., Astaría T.* PIV Measurements in Rotating Channel // *7th Int. Symp. on PIV*. Rome. 2007.
20. *Sewall E.A., Tafti D.K., Graham A.B., Thole K.A.* Experimental Validation of Large Eddy Simulation of Flow and Heat Transfer in a Stationary Ribbed Duct // *Heat Fluid Flow*. 2006. V. 27. P. 243.
21. *Xu Q., Yang Y.* Reynolds Stress Constrained Large Eddy Simulation of Separation Flows in a U-duct // *Propuls. Power Res.* 2014. V. 3. № 2. P. 1.
22. *Smirnov E., Panov D., Ris V., Goryachev V.* Towards DES in CFD Optimization: the Case of a Sharp U-bend with/without Rotation // *J. Mech. Sci. Technol.* 2020. V. 34. № 4. P. 1557.
23. *Venters R., Helenbrook B., Ahmadi G.* Numerical Simulation of a Turbulent Flow Through a 90° Elbow // *ASME-JSME-KSME 8th Joint Fluids Eng. Conf.* 2019.
24. *Edo Y., Obi S., Masuda S.* Heat Transfer Experiments in Rotating Boundary Flow // *Heat Fluid Flow*. 2000. V. 21. P. 684.
25. *Себису Т., Бредшоу П.* Конвективный теплообмен. Физические основы и вычислительные методы. М.: Мир, 1987. 592 с.
26. *Shur M.L., Strelets M.K., Travin A.K., Spalart P.R.* Turbulence Modeling in Rotating and Curved Channels: Assessing the Spalart-Shur Correction // *AIAA J.* 2000. V. 38. № 5. P. 784.
27. *Yakhot V., Orszag S.A.* Renormalization Group Analysis of Turbulence. I. Basic Theory // *J. Sci. Comput.* 1986. V. 1. № 1. P. 3.
28. *Smirnov P.E., Menter F.R.* Sensitization of the SST Turbulence Model to Rotation and Curvature by Applying the Spalart-Shur Correction Term // *ASME J. Turbomach.* 2009. V. 131. 041010.
29. *Wilcox D.C.* *Turbulence Modeling for CFD*. California: DCW Industries, Inc. La Canada, 1998.
30. *Shur M.L., Spalart P.R., Strelets M.K., Travin A.K.* A Hybrid RANS-LES Approach With Delayed-DES and Wall-Modelled LES Capabilities // *Int. J. Heat Fluid Flow*. 2008. V. 29. № 6. P. 1638.
31. *Shur M.L., Spalart P.R., Strelets M.K., Travin A.K.* Synthetic Turbulence Generators for RANS-LES Interfaces in Zonal Simulations of Aerodynamic and Aeroacoustic Problems // *Flow Turbulence Combust.* 2014. V. 93. № 1. P. 63.
32. *Mathur S.R., Murthy J.Y.* A Pressure-based Method for Unstructured Meshes // *Numer. Heat Transfer*. 1997. V. 32. P. 195.
33. *Barth T.J., Jespersen D.* The Design and Application of Upwind Schemes on Unstructured Meshes // *Tech. Rep. AIAA-89-0366*. Reno, Nevada. 1989.
34. *Патанкар С.* Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М.: Энергоатомиздат, 1984. Пер. с англ. 124 с.
35. *Holmes D.G., Connell S.D.* Solution of the 2D Navier-Stokes Equations on Unstructured Adaptive Grids // *AIAA Paper 1989-1548*. 1989.

УДК 536.245.022

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОМАССОБМЕНА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ПОЖАРА

© 2023 г. Д. П. Касымов, В. В. Перминов, А. А. Шевлякова, А. С. Якимов*

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

**E-mail: yakimovas@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 29.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

На базе теоретических и известных экспериментальных результатов приведена уточненная математическая модель термохимического разрушения многослойного композиционного материала. Учет перетекания тепла поперек тела дает более точный прогноз состояния защищаемой деревянной конструкции в условиях пожара. Проведено сопоставление результатов численных расчетов с известными данными.

DOI: 10.31857/S0040364423010155

ВВЕДЕНИЕ

Изготовление декоративных конструкций в промышленности предъявляет к строительным материалам (СМ) дополнительные технические требования. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают легкие пористые металлы, древесина, полимерные материалы.

Однако эти материалы чувствительны к высоким температурам и воздействию огня. Например, некоторые конструкции из легированной стали деформируются и теряют устойчивость и несущую способность через 15 мин интенсивного воздействия на них пожара или огневых испытаний [1]. Некоторые пористые металлы быстро прогреваются и теряют свои прочностные свойства при 500–700 К (древесина горит при 470 К) и выделяют значительное количество дыма и токсичных веществ [1].

Вспучивающиеся огнезащитные покрытия (ВОП) применяются для защиты от пожаров во многих областях техники: в строительстве, автомобилях, кораблях, летательных аппаратах. Самое широкое распространение среди отечественных ВОП нашли составы типа СГК-1, ВПМ-2, ОВР-1, 336-11-88 [2–4]. Их основное преимущество связано со значительным (в 20–40 раз) увеличением толщины защитного слоя при нагреве и образовании пористой структуры (пенококса) низкой теплопроводности.

В отечественной и доступной зарубежной литературе имеется небольшое число работ (обзор в [5]), посвященных моделированию тепломассопереноса в системах подобного вида [6–10]. В [6, 10] модель учитывает много процессов: выделение и поглощение теплоты при пиролизе и испа-

рении, изменение объема, разрушение материала при вспучивании. Поэтому математическая модель только для слоя ВОП включает много нелинейных уравнений в частных производных. Более простая математическая модель на базе экспериментальных результатов [7] разработана в [9] и апробирована в [11] для расчета тепловой защиты многослойных контейнеров при пожаре. Модель положительно зарекомендовала себя при расчете прогрева конструкции в условиях лабораторных и стендовых испытаний [9, 11].

В данной статье на основе моделей [11–13] исследуется тепловой режим древесины, входящей в многослойную конструкцию и защищенной от пожара ВОП (СКГ-1 [3]).

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Схема расположения слоев конструкции (таблетки внутри окантовки) в цилиндрической системе координат (z, r) показана на рис. 1. Первый теплоизоляционный слой (подложка) выполнен из низкотеплопроводного материала (асбестоцемент). В качестве второго композиционного материала выступает древесина. Наконец, третий слой (облицовка) – вспучивающееся покрытие СГК-1.

Тепловые процессы в недеформируемом втором слое – древесине – и деформируемом третьем слое огнезащиты при нагреве рассматриваются в рамках сопряженной математической модели нестационарного тепломассопереноса [11]. ВОП моделируется проницаемой многофазной однотемпературной (в силу невысоких температур $T_3 < 1200$ К) реагирующей средой, содержащей конденсирован-



Рис. 1. Схема теплообмена тела с внешней средой.

ную и газовую фазы. При нагревании происходит потеря массы материала, и предполагается, что его расширение происходит необратимо и одномерно по координате z . В работах [9, 11] показано, что такой процесс разрушения ВОП с хорошей точностью отвечает реальному процессу.

Однако в данной статье в отличие от [9, 11] предполагается учет распространения тепла кондукцией по поперечной координате r [8]. Учет переноса тепла кондукцией по r имеет место и при моделировании тепломассообмена в древесине [12], подложке и окантовке.

Математически сформулированная выше задача с учетом сделанных допущений для третьего слоя (ВОП) в лагранжевой системе координат (s, r, t) (вспучивание происходит только вдоль оси z) имеет вид [9, 11, 13].

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{m}}{\partial t} + \frac{\partial G}{\partial s} = 0, \quad s \in (S_1, z_1(t, r)), \quad (1)$$

$$S_1 = L_1 + L_2, \quad r \in (0, r_3), \quad 0 < t \leq t_k,$$

$$(\rho c_p)_{ef} \frac{\partial T_3}{\partial t} + \frac{G c_{pg}}{f} \frac{\partial T_3}{\partial s} = \frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\lambda_{3,\parallel}}{f} \frac{\partial T_3}{\partial s} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{3,\perp} \frac{\partial T_3}{\partial r} \right) + \frac{\rho_0 Q}{f} \frac{\partial \bar{m}}{\partial t}, \quad (2)$$

$$s \in (S_1, z_1(t, r)), \quad r \in (0, r_3), \quad 0 < t \leq t_k; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \bar{m}}{\partial t} = -k(\bar{m} - \bar{m}_*) \exp\left(-\frac{E}{RT_3}\right), \quad 0 < t \leq t_k;$$

$$(\rho c_p)_{ef} = (\rho c_p \varphi)_T + (\rho c_p \varphi)_g,$$

$$c_{pg} = b_1 + b_2 T_3, \quad z(t, r) = \int_{S_1}^s f(t, r, y) dy, \quad f = 1 + \theta, \quad (4)$$

$$\theta = \frac{\Delta z}{L_3}, \quad \Delta z = z_1 - L_3, \quad \bar{m} = \frac{\Delta m}{m_0},$$

$$\varphi_T = \frac{\rho_0 \bar{m}}{\rho_T f}, \quad \lambda_{3,\parallel} = (\lambda \varphi)_T + \varphi_g (\lambda_R + \lambda_g),$$

$$\Delta m = m_0 - m, \quad \varphi_g = 1 - \varphi_T, \quad \lambda_R = 2\varepsilon_R^2 \sigma d_0 f T_3^3,$$

$$(\lambda_{3,\perp})^{-1} = \varphi_T / \lambda_T + \varphi_g / (\lambda_g + \lambda_R); \quad (5)$$

$$z_1(t, r) = \int_{S_1}^{S_2} f(t, r, y) dy, \quad S_2 = L_1 + L_2 + L_3.$$

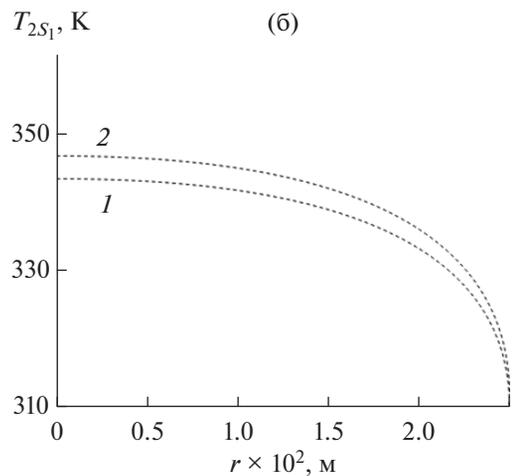
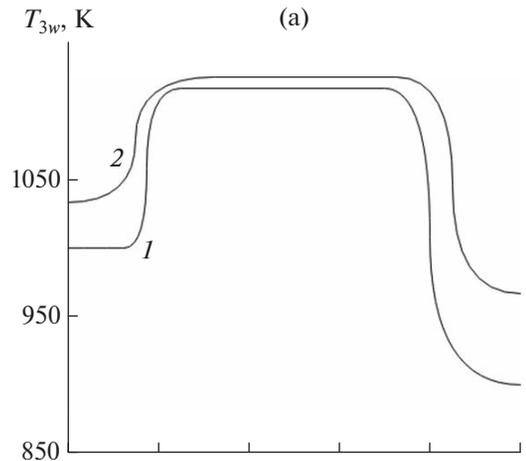


Рис. 2. Распределения температуры поверхности ВОП (а) и композиционного материала (б) в двумерной постановке по пространству; обозначения – см. рис. 1.

При написании системы уравнений, выражающих законы сохранения массы, количества движения и энергии, считается, что конденсированная фаза древесины в процессе горения состоит из четырех компонентов: исходного сухого материала, воды, конденсированного продукта пиролиза (угля) и продукта горения угля – золы.

Предполагается, что в проницаемой древесине течения газовой фазы поперек второго слоя нет: $v_r = 0$. Это связано с отсутствием градиента давления при $r = 0$, $r = r_3$, ($v_0 = 0$, $v_{r_3} = 0$) и слабым изменением давления ($P \approx P_0$) в силу низких температур $T_2 < 350$ К (рис. 2б). Тогда при отсутствии уравнений диффузии концентраций компонент из-за низких температур и однотемпературного $T_2 \leq 500$ К (рис. 3б) пористого второго слоя (СМ) составной таблетки уравнения сохранения при $v_z = v$ имеют вид [12, 14]

$$\frac{\partial \rho_5 \Phi_5}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_5 \Phi_5 v)}{\partial z} = Y, \quad (6)$$

$$v = -\frac{\xi}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z}, \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^4 c_{is} \rho_{is} \Phi_i \frac{\partial T_2}{\partial t} + \rho_5 \Phi_5 c_{p5} \frac{dT_2}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{1s} \frac{\partial T_2}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{2s} \frac{\partial T_2}{\partial r} \right) + \sum_{i=1}^4 q_{is} R_{is}; \quad (8)$$

$$\rho_{1s} \frac{\partial \Phi_1}{\partial t} = -R_{1s}, \quad \rho_{2s} \frac{\partial \Phi_2}{\partial t} = -R_{2s}, \quad \rho_{3s} \frac{\partial \Phi_3}{\partial t} = -R_{3s}, \quad \rho_{4s} \frac{\partial \Phi_4}{\partial t} = R_{4s}, \quad (9)$$

$$c_{p5} = b_1 + b_2 T_2, \quad \xi = \frac{\xi_* \Phi_5^3}{(1 - \Phi_5)^2}, \quad \xi_* = \frac{d_p^2}{120}, \quad (10)$$

$$\Phi_5 = 1 - \sum_{i=1}^4 \Phi_i, \quad M^{-1} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{c_\alpha}{M_\alpha}, \quad P = \frac{\rho_5 R T_2}{M}.$$

Наконец, уравнения теплопроводности в изоляторе (асбестоцементе) и окантовке записываются так

$$(\rho c)_{ac} \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_{ac} \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} + \frac{\lambda_{ac}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_1}{\partial r} \right), \quad (11)$$

$$z \in (0, L_1), \quad r \in (0, r_4), \quad 0 < t \leq t_k;$$

$$(\rho c)_{ok} \frac{\partial T_4}{\partial t} = \lambda_{ok} \frac{\partial^2 T_4}{\partial z^2} + \frac{\lambda_{ok}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_4}{\partial r} \right), \quad (12)$$

$$z \in (L_1, L_1 + L_4), \quad r \in (r_3, r_4), \quad 0 < t \leq t_k.$$

Система уравнений (1)–(3), (6)–(9), (11), (12) решается с учетом следующих начальных и граничных условий:

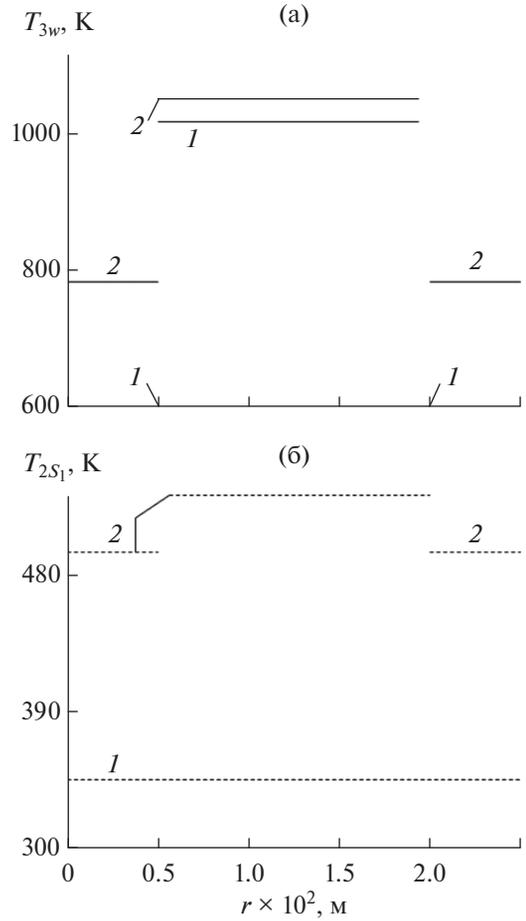


Рис. 3. Зависимости температуры поверхности ВОП – сплошные кривые (а) и древесина – штриховые линии (б) для $t = t_k$ без учета перетекания тепла по поперечной координате r : 1 – $Q = 0$, 2 – $Q \neq 0$.

$$T_i|_{t=0} = T_0, \quad \Phi_i|_{t=0} = \Phi_{i,0}, \quad i = 1, 4; \quad (13)$$

$$\bar{m}|_{t=0} = \bar{m}_0, \quad \rho_5|_{t=0} = \rho_{5,0}.$$

На внешней поверхности таблетки при $z = z_1(t, r)$ имеет место неравномерный нагрев из газовой фазы, где задан конвективный тепловой поток $q_w^{(i)} = (\alpha/c_p)^{(i)}(h^{(i)} - h_w)$, $i = 1, 2, 3$:

$$\left(\frac{\alpha}{c_p} \right)^{(1)} (h^{(1)} - h_w) = -\frac{\lambda_{3||}}{f} \frac{\partial T_3(z_1, r, t)}{\partial s}, \quad (14)$$

$$0 \leq r < r_1;$$

$$\left(\frac{\alpha}{c_p} \right)^{(2)} (h^{(2)} - h_w) + q_R = -\frac{\lambda_{3||}}{f} \frac{\partial T_3(z_1, r, t)}{\partial s}, \quad r_1 \leq r \leq r_2; \quad (15)$$

$$\left(\frac{\alpha}{c_p}\right)^{(3)} (h^{(3)} - h_w) = -\frac{\lambda_{3||}}{f} \frac{\partial T_3(z_1, r, t)}{\partial s}, \quad (16)$$

$$r_2 < r \leq r_3;$$

$$h_w = T_{3w} b_1 + b_2 T_{3w}^2 / 2, \quad \left(\frac{\alpha}{c_p}\right)^{(i)} =$$

$$= \left(\frac{\alpha}{c_p}\right)_0^{(i)} \left[1 - \frac{\gamma G_w}{(\alpha/c_p)_0^{(i)}} \right], \quad i = 1, 2, 3; \quad (17)$$

$$q_R = \varepsilon \sigma (T_e^4 - T_{3w}^4), \quad \varepsilon = (\varepsilon_e^{-1} + \varepsilon_w^{-1} - 1)^{-1}.$$

Условия сохранения массы газовой фазы при $z = S_1$, идеального контакта для температур при $z = S_1$, $z = L_1$, $r = r_3$, а также не протекания газовой фазы при $z = L_1$:

$$G|_{z=S_1+0} = (\rho_5 v \Phi_3)|_{z=S_1-0}, \quad 0 \leq r \leq r_3; \quad (18)$$

$$\lambda_{1s} \frac{\partial T_2}{\partial z} \Big|_{z=S_1-0} = \frac{\lambda_{3||}}{f} \frac{\partial T_3}{\partial s} \Big|_{s=S_1+0}, \quad (19)$$

$$T_2|_{z=S_1-0} = T_3|_{s=S_1+0}, \quad 0 \leq r \leq r_3;$$

$$\lambda_{ac} \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=L_1-0} = \lambda_{2s} \frac{\partial T_2}{\partial z} \Big|_{s=L_1+0}, \quad (20)$$

$$T_1|_{z=L_1-0} = T_2|_{z=L_1+0}, \quad 0 \leq r \leq r_3;$$

$$\lambda_{ac} \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_{z=L_1-0} = \lambda_{ok} \frac{\partial T_4}{\partial z} \Big|_{s=L_1+0}, \quad (21)$$

$$T_1|_{z=L_1-0} = T_4|_{z=L_1+0}, \quad r_3 < r \leq r_4;$$

$$\lambda_{2s} \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=r_3-0} = \lambda_{ok} \frac{\partial T_4}{\partial r} \Big|_{r=r_3+0}, \quad (22)$$

$$T_2|_{r=r_3-0} = T_4|_{r=r_3+0}, \quad L_1 < z \leq S_1;$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} \Big|_{z=L_1} = 0. \quad (23)$$

Поперек цилиндра при $r = 0$ выставляется условие симметрии

$$\frac{\partial T_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad i = 1, 2, \quad 0 \leq z \leq S_1; \quad (24)$$

$$\frac{\partial T_3}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad S_1 < z \leq z_1$$

и условия теплообмена по закону Ньютона при $r = r_4$

$$-\lambda_{ac} \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=r_4} = \delta(T_1|_{r=r_4} - T_0), \quad 0 \leq z \leq L_1; \quad (25)$$

$$-\lambda_{ok} \frac{\partial T_4}{\partial r} \Big|_{r=r_4} = \delta(T_4|_{r=r_4} - T_0), \quad L_1 < z \leq L_4.$$

Наконец, имеют место условия тепловой изоляции при $r = r_3$ для ВОП стенки и окантовки при $z = L_1 + L_4$:

$$\frac{\partial T_3}{\partial r} \Big|_{r=r_3} = 0, \quad S_1 < z \leq z_1, \quad \frac{\partial T_4}{\partial r} \Big|_{r=r_3} = 0, \quad (26)$$

$$L_1 < z \leq L_4; \quad \frac{\partial T_4}{\partial z} \Big|_{z=L_1+L_4} = 0, \quad r_3 < r \leq r_4,$$

где z_1 находится по формуле (5).

Здесь A_s – коэффициент аккомодации; b_1, b_2 – постоянные в формуле (4); c_p – коэффициент удельной теплоемкости; c_α , $\alpha = 1, \dots, N$ – массовая концентрация компонентов; G – массовый расход газообразных продуктов термической деструкции ВОП; d_0 – начальный диаметр пор ВОП; d_p – диаметр цилиндрических пор в древесине; E – энергия активации реакции термодеструкции; E_{is} , $i = 1, 2, 3$ – энергия активации реакций R_{1s} , R_{2s} , R_{3s} ; h – энтальпия; H_i , $i = 1, 2, 3$ – шаги разностной схемы по пространственным координатам вдоль оси z ; H_{r_3} , H_{r_4} , H_{ok} – шаги по пространству вдоль координаты r ; k – предэкспоненциальный множитель реакции термодеструкции; k_{is} , $i = 1, 2, 3$ – предэкспоненциальные множители для реакций R_{1s} , R_{2s} , R_{3s} ; q_{is} , $i = 1, 2, 3$ – тепловые эффекты реакций R_{1s} , R_{2s} , R_{3s} ; Δm – изменение массы ВОП при нагреве; M – молекулярный вес; L_i , $i = 1, 2, 3$ – толщины слоев многослойного материала по оси z ; P – давление газа в порах древесины; Q – тепловой эффект реакции термодеструкции; r – поперечная пространственная координата; r_3 – радиус трехслойной таблетки на рис. 1; R – универсальная газовая постоянная; R_{1s} – массовая скорость разложения сухого реагента (доски); R_{2s} – массовая скорость испарения связанной воды в древесине; R_{3s} – массовая скорость горения коксика; R_{4s} – массовая скорость образования золы; s_2 – удельная поверхность испарения воды; s – продольная координата Лагранжа; s_3 – удельная поверхность реагирования углерода; t – время; T – температура; v – скорость фильтрации смеси газов в пористой древесине; $z(t, r)$ – текущий размер ВОП; Δz – изменение размера исследуемого ВОП; z – продольная пространственная координата; z_1 – координата внешней поверхности ВОП; $(\alpha/c_p)^{(i)}$, $i = 1, 2, 3$ – коэффициенты теплообмена; $\alpha_4 = \nu_4 M_{4s} / (\nu_3 M_{3s})$ – приведенный стехиометрический коэффициент [12, 14], а правая часть третьего уравнения (9) характеризует массовую скорость образования и исчезновения коксика; α_c – доля кокса в ходе реакции пиролиза древесины; λ – коэффициент теплопроводности; ε – степень черноты; μ – коэффициент динамической вязкости; ρ – плотность; θ – степень расширения ВОП; ρ_5 – плотность газовой фазы в порах древесины; σ – постоянная

Стефана–Больцмана; τ – шаг разностной схемы по времени; ξ – коэффициент проницаемости; φ_1 – безразмерная объемная доля сухой древесины; φ_2 – безразмерная объемная доля воды; φ_3 – безразмерная объемная доля конденсированного продукта пиролиза (угля); φ_4 – безразмерная объемная доля пепла; φ_5 – объемная доля газовой фазы. Индексы: g – газовая фаза в ВОП; T – твердая фаза в ВОП; 1–6 – в газовой фазе древесины соответствуют кислороду, водяному пару, оксиду, диоксиду углерода, метану и азоту; e – внешняя среда; w – внешняя нагреваемая поверхность ВОП; $*$ – характерная величина; c – кокс; 0 – начальное значение; 1s, ..., 4s – в конденсированной фазе сухая древесина, вода, кокс, зола; p – пора, s внизу и вверху – конденсированная фаза СМ; R – лучистый поток тепла из газовой фазы; φ_i , $i = 2, 3, 4$ – вода, кокс, пепел, 1, 2, 3, 4 (внизу) – асбестоцемент, древесина, ВОП, окантовка; (1), (2), (3) вверху – различные интенсивности теплового потока из газовой фазы; ef – эффективные параметры; k – время окончания теплового воздействия; ac – асбестоцемент; ok – окантовка; \parallel – параллельно направлению потока; \perp – перпендикулярно направлению потока; черта вверху – безразмерная величина.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Для испарения связанной воды в многофазной среде (древесине) используется аналог закона Герца–Кнудсена [15]

$$R_{2s} = \frac{s_2 M_2 A_s \varphi_2 [k_{2s} \exp(-E_{2s}/RT_2) - P_2]}{(2\pi RT_2 M_2)^{0.5}}$$

Для нахождения парциального давления паров воды в слое древесины P_2 используется закон Дальтона [15], согласно которому $P_2/P = x_2$ ($x_2 = c_2 M/M_2$). Тогда для P_2 получаем выражение

$$P_2 = P c_2 \frac{M}{M_2}, \tag{27}$$

где давление смеси газов P находится из последней формулы уравнений (10).

Коэффициенты теплопроводности во втором слое таблетки вычисляются по формулам статьи [12]

$$\lambda_{js} = \lambda_{j1}^s \varphi_1 + \sum_{i=2}^4 \lambda_{\varphi_i}^s \varphi_i, \quad j = 1, 2. \tag{28}$$

Выражения для Y , μ , R_{1s} – R_{4s} в уравнениях (6)–(9) имеют вид [12]

$$\begin{aligned} R_{1s} &= k_{1s} \rho_{1s} \varphi_1 \exp\left(-\frac{E_{1s}}{RT_2}\right), \\ R_{3s} &= \frac{M_c}{M_3} s_3 k_{3s} \varphi_3 \rho_3 \varphi_3 c_1 \exp\left(-\frac{E_{3s}}{RT_2}\right), \\ R_{4s} &= \alpha_4 R_{3s}, \\ Y &= (1 - \alpha_c) R_{1s} + R_{2s} + R_{3s}, \\ \mu &= \mu_0 \left(\frac{T_2}{T_0}\right)^{0.5}, \quad \alpha_c = \frac{M_c}{M_0 - M_c}. \end{aligned} \tag{29}$$

Сухая древесина представляет собой двухфазную систему [16], включающую в себя древесинное вещество (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин) и воздух. Однако доля воздуха (по массе) в древесине крайне мала, и теплоемкость сухой древесины практически равна теплоемкости вещества древесины. Удельная теплоемкость древесины не зависит от породы и плотности и по данным [16] при 273 К для абсолютно сухой древесины равна 1.55×10^3 Дж/(кг К). С ростом температуры удельная теплоемкость древесины несколько повышается по линейному закону и при 373 К увеличивается примерно на 25%.

Представленные в (28) коэффициенты теплопроводности сухой древесины в продольном направлении λ_{j1}^s , $j = 1, 2$, как известно [16], в два раза выше, чем в поперечном, и в зависимости от плотности породы известны [12, 16]. Теплофизические и термокинетические коэффициенты древесины приведены в табл. 4 статьи [12], а плотность и теплопроводность сухой древесины (сосна) даны в третьем столбце табл. 3 [12].

Значения концентраций кислорода c_1 во второй формуле (29), концентрации водяного пара c_2 из (27), оксида и диоксида углерода c_3, c_4 в древесине (сосна) от температуры известны [17] и приведены в табл. 1. Для метана концентрация $c_5 \approx c_{5,0}$ в силу низких температур полагалась постоянной, а для азота $c_6 = 1 - \sum_{i=1}^5 c_i$.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА, ТЕСТОВЫЕ ПРОВЕРКИ И ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Экспериментальные зависимости потери массы, степени расширения и плотности ВОП в зависимости от температуры взяты из [8, 9] и приведены в табл. 2. Теплофизические характеристики ВОП (СГК-1), полученные в [7–9], отражены в табл. 3. Формулы для коэффициентов теплопроводности $\lambda_{3\parallel}, \lambda_{3\perp}$ в (4) взяты из [18], выражения (17) – из [13], равенства в (9), (10) – из [12], k, E в (3) даны в [7], а k_{is}, E_{is} , $i = 1, 2, 3$ приведены в [12].

Краевая задача (1)–(3), (6)–(9), (11), (12) с начальными и граничными условиями (13)–(16), (18)–(26)

Таблица 1. Зависимости концентраций кислорода, паров воды, оксида и диоксида углерода от температуры

T_2, K	290	340	390	440	490	540	590
c_1	0.23	0.21	0.15	0.073	0.054	0.021	0.013
c_2	4.8×10^{-3}	5.1×10^{-3}	5.6×10^{-3}	6.5×10^{-3}	8.1×10^{-3}	0.014	0.042
c_3	0.2	0.198	0.195	0.189	0.171	0.162	0.127
c_4	1.1×10^{-3}	2.3×10^{-3}	5.1×10^{-3}	0.013	0.021	0.054	0.083

Таблица 2. Структурные характеристики ВОП – относительное изменение массы, степень расширения и плотность каркаса от температуры

T_3, K	293	350	400	450	500	550	600
m_*	0.999	0.99	0.98	0.97	0.94	0.88	0.84
θ	0	0.2	1.0	8.5	10	11.3	13
$\rho_T, \text{кг/м}^3$	900	860	525	75	61	60	43
T_3, K	650	700	750	800	900	1000	1200
m_*	0.8	0.77	0.72	0.68	0.55	0.54	0.54
θ	16	17	17.4	17.8	18.5	19	19
$\rho_T, \text{кг/м}^3$	44	45	45	45	49	50	50

Таблица 3. Теплофизические коэффициенты ВОП в зависимости от температуры

T_3, K	293	350	400	450	500	550	600
$c_{pT}, \text{кДж/(кг К)}$	0.98	0.99	1.0	1.0	1.15	1.15	1.1
$\lambda_T, \text{Вт/(м К)}$	1.0	0.82	0.22	0.23	0.35	0.5	0.7
T_3, K	650	700	750	800	900	1000	1200
$c_{pT}, \text{кДж/(кг К)}$	1.1	1.05	1.02	1.0	0.99	0.98	0.98
$\lambda_T, \text{Вт/(м К)}$	0.83	0.93	0.94	0.95	0.96	0.97	0.97

решена численно при помощи неявной, абсолютно устойчивой разностной схемы [19] (итерационно-интерполяционный метод) с полной погрешностью аппроксимации $O\left(\tau + \sum_{i=1}^3 H_{L_i}^2 + H_{r_3}^2 + H_{r_4}^2 + H_{ok}^2\right)$, $H_{ok} = (r_4 - r_3)/(N_{ok} - 1)$, где N_{ok} – число разностных узлов по r в окантовке.

Для опорного варианта проделана процедура тестирования численного метода. Расчет осуществлен при прочих равных входных данных для разных шагов по пространству $H_{L_1} = 2.5 \times 10^{-3}$, $H_{L_2} = 0.5 \times 10^{-4}$, $H_{L_3,0} = 0.25 \times 10^{-4}$, $H_{r_3} = 0.5 \times 10^{-3}$, $H_{ok} = 0.5 \times 10^{-3}$ м, $h_{p_i} = 2H_{L_i}$, $i = 1, 2, 3$; $h_{q_1} = 2H_{r_3}$, $h_{q_2} = 2H_{ok}$, $h_{x_i} = H_{L_i}/2$, $i = 1, 2, 3$; $h_{y_1} = H_{r_3}/2$, $h_{y_2} = H_{ok}/2$, $h_{u_i} = H_{L_i}/4$, $i = 1, 2, 3$; $h_{v_1} = H_{r_3}/4$, $h_{v_2} = H_{ok}/4$.

Расчеты показали, что наибольшая температура и ее градиент возникают в приповерхностном слое третьей области (ВОП) от контакта с тепловым потоком. Поэтому в различные моменты времени фиксировалась температура ВОП по глубине. Во всех вариантах задача решена с переменным шагом по времени, который выбирался из условия заданной точности, одинаковой для всех шагов по пространству. Различие $\delta_* = \max(\delta_{T_3})$ относительной погрешности по температуре падало к моменту окончания теплового воздействия $t = t_k$ и составляло $\delta_1 = 7.3\%$, $\delta_2 = 4.1\%$, $\delta_3 = 2.4\%$. Ниже результаты расчета получены для шагов по пространству $h_{x_i} = H_{L_i}/2$, $i = 1, 2, 3$; $h_{y_1} = H_{r_3}/2$, $h_{y_2} = H_{ok}/2$.

Формулы для нахождения $(\rho c_p)_{ef}$, f , Φ_T и $z_1(t, r)$, приведенные в (4) и (5), взяты из [9], а λ_R в (4) и γ в (17) – из [13]. Теплофизические постоянные ас-

бестоцемента даны в [20]. Термокинетические постоянные для СГК-1, полученные в [7], приведены и апробированы в статье [8]. Коэффициент удельной теплоемкости воздуха при постоянном давлении $c_{pg} = c_{ps}$ из (4), (10) находился по интерполяционной формуле работы [21]. Проницаемость ξ идеальной пористой среды в законе Дарси из (7), (10) определяется известной формулой Козени–Кармана [14].

Приводимые ниже результаты получены при следующих значениях параметров: $T_0 = 293$ К; $\mu_0 = 1.81 \times 10^{-5}$ кг/(м с); $\delta = 100$ Вт/(м² К); $(\alpha/c_p)^{(i)} = 0.01$ кг/(м² с); $h^{(i)} = 10^6$ Дж/кг, $i = 1, 3$; $h^{(2)} = 1.2 \times 10^6$ Дж/кг; $(\alpha/c_p)^{(2)} = 0.025$ кг/(м² с); $T_e = 1200$ К; $L_1 = 5 \times 10^{-2}$, $L_2 = 5 \times 10^{-3}$, $L_3 = 2 \times 10^{-3}$, $L_4 = 2.5 \times 10^{-2}$ м; $d_0 = 4 \times 10^{-4}$ м; $\rho_0 = 900$ кг/м³; $r_1 = 0.25r_3$, $r_2 = 0.75r_3$, $r_3 = 2.5 \times 10^{-2}$, $r_4 = 3 \times 10^{-2}$ м; $t_k = 20$ мин; $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$ Вт/(м² К⁴); $E = 7.4 \times 10^4$ Дж/моль; $k = 1.3 \times 10^8$ с⁻¹; $Q = 1.2 \times 10^6$ Дж/кг; $\rho_{ac} = 1800$ кг/м³; $(c_p)_{ac} = 837$ Дж/(кг К); $\lambda_{ac} = 0.49$ Вт/(м К); $\rho_{1s} = 470$, $\rho_{2s} = 2000$, $\rho_{3s} = \rho_{4s} = 130$ кг/м³; $c_{2s} = 2090$, $c_{3s} = c_{4s} = 1020$ Дж/(кг К); $\lambda_g = 0.0253$, $\lambda_{11}^s = 0.268$, $\lambda_{21}^s = 0.14$, $\lambda_{\varphi_2}^s = 0.6$, $\lambda_{\varphi_3}^s = \lambda_{\varphi_4}^s = 0.041$ Вт/(м К); $R = 8.314$ Дж/(моль К); $d_p = 10^{-6}$; $M_1 = 32$, $M_2 = 18$, $M_3 = 28$, $M_4 = 44$, $M_5 = 16$, $M_6 = 28$, $M_c = 12$, $M_0 = 130$ кг/кмоль; $m_0 = 1$; $(c_p)_{ok} = (c_p)_{ac}$; $\rho_{ok} = \rho_{ac}$; $\lambda_{ok} = \lambda_{ac}$; $\varphi_{1,0} = 0.307$, $\varphi_{2,0} = 0.2$, $\varphi_{3,0} = 0.01$, $\varphi_{4,0} = 10^{-3}$; $c_{5,0} = 0.1$; $N_{ok} = 11$; $\varepsilon_e = 0.9$; $\gamma = 0.19$; $\varepsilon_w = \varepsilon_R = 0.7$; $b_1 = 965.5$, $b_2 = 0.147$; $A_s = 0.08$; $s_2 = 0.05$, $s_3 = 0.2$; $\alpha_4 = 0.7$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ И ИХ АНАЛИЗ

Сначала, следуя [9, 11], рассмотрен квазиодномерный (нет перетекания тепла по r) процесс прогрева трехслойного материала. На рис. 3а показана зависимость температуры поверхности ВОП T_{3w} (сплошные кривые), а на рис. 3б проницаемой древесины T_{2s1} (штриховые линии) для $t = t_k$ при отсутствии ($Q = 0$) и наличии ($Q \neq 0$) тепла разложения ВОП. Температура защищаемого материала (сосна) может различаться на 140 К. Этот результат в основном связан с тепловыделением от экзотермической реакции при термическом разложении ВОП.

Теперь рассмотрим исходную (двумерную) задачу прогрева. На рис. 2а дана зависимость температуры поверхности ВОП T_{3w} (сплошные кривые 1,

2), а на рис. 2б – СМ T_{2s1} (штриховые линии 1, 2) для $t = t_k$. Из анализа рис. 2 и 3 видно, что имеется качественное и количественное различие при $Q \neq 0$ в поведении температуры СМ (слоя 2). Это объясняется перетеканием тепла по поперечной координате r и неравномерностью прогрева ВОП со стороны внешнего теплового потока: $q_w^{(i)} \ll q_w^{(2)} + q_R, i = 1, 3$.

На рис. 4а штриховая кривая показывает зависимость температуры стыка второго и третьего слоев T_{2s1} в центре ($r = r_c$) сплошной стали от времени. Штриховая кривая получена в квазиодномерном режиме прогрева (нет перетекания тепла по r) при входных данных статьи [11]. В первые минуты в результате действия конвективного теплового потока, прогрева и термохимического разрушения слоя ВОП температура металла быстро растет. Одновременно с этим процессом увеличивается толщина обуглероженного слоя ВОП (~0.02 м), который имеет большую пористость (~0.52) и низкую теплопроводность ($\lambda_{3,11}/f$) вдоль слоя ВОП по координате s в уравнении (2) в связи с двадцатикратным ростом $f = 1 + \theta$, согласно данным третьей и седьмой строки табл. 2. Последнее приводит к значительному уменьшению прогрева защищаемого второго слоя, в силу чего

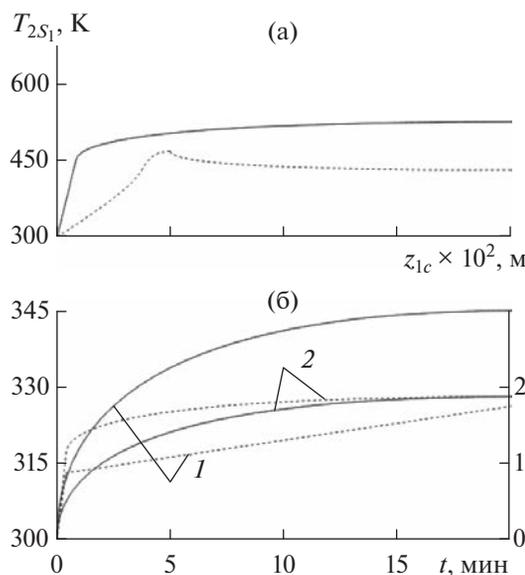


Рис. 4. Зависимости температуры стыка второго и третьего слоев в центре сплошной стали от времени (штриховая кривая) без учета перетекания тепла по r (а): сплошная кривая – двухмерный прогрев двухслойной модели древесина–асбестоцемент; (б) – зависимость температуры стыка при двумерном режиме прогрева трехслойной таблетки от времени (сплошные кривые) в центре $r = r_c$, штриховые кривые – значение координаты внешней поверхности ВОП при $z_1 = z_{1c}(t, r_c)$; 1 – $Q = 0$, 2 – $Q \neq 0$.

температура T_{2S_1} металла стабилизируется и в течение всего времени прогрева $t = t_k$ не превышает 500 К. Последнее количественно согласуется с результатом [11], где он был получен при решении одномерной нестационарной краевой задачи прогрева многослойного тела на основе поверхностного огнезащитного слоя из СГК-1.

Для изучения влияния слоя ВОП на тепловую защиту проницаемой древесины решена задача прогрева при его отсутствии. На рис. 4а сплошная кривая получена при двумерном процессе нагрева двухслойного тела (пористая древесина–асбестоцемент), что иллюстрирует необходимость учета ВОП в качестве облицовки и перетекания тепла поперек тела.

На рис. 4б приведены результаты решения двумерной задачи прогрева трехслойного тела от времени. Сплошные кривые отвечают T_{2S_1} в центре $r = r_c$, штриховые – значению координаты внешней поверхности ВОП при $z_1 = z_{1c}(t, r_c)$. Температура стыка для варианта $Q \neq 0$ расположена ниже, чем для $Q = 0$. Это связано с более ранним и быстрым ростом толщины слоя ВОП, а в итоге уменьшением прогрева защищаемого второго слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментальных [7, 8] и апробированных теоретических результатов [9, 11] дана уточненная постановка задачи о термохимическом разрушении в многослойном композиционном материале. Для получения надежных теоретических результатов необходимо учитывать специфику внутренней структуры ВОП при нагревании: тепловыделение от термического разложения и перетекания тепла поперек таблетки. Учет третьего слоя (ВОП) в многослойном СМ уменьшает вероятность разрушения защищаемого второго слоя при ограниченном времени воздействия пожара ($t_k \leq 20$ мин), что согласуется с известными данными [11].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-21-00068.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баратов А.Н., Пчелинцев В.Д. Пожарная безопасность. М.: Изд-во Ассоциации строит. вузов, 1997. 176 с.
2. Романенков И.Г., Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат, 1991. 320 с.
3. Состав огнезащитный вспучивающийся СГК-1/ТУ 7719-162-00000335-95. М.: НПП “Спецэнерготехника”, 1995. 37 с.

4. Левитес Ф.А., Марьясин И.А., Пуклина О.С. Модификация огнезащитного вспучивающегося покрытия ВПМ-2. В кн.: Огнестойкость строительных конструкций. М.: ВНИИПО, 1988. С. 39.
5. Решетников И.С., Антонов А.В., Халтуринский Н.А. Математическое описание горения вспучивающихся полимерных систем (обзор) // ФГВ. 1997. Т. 33. № 6. С. 48.
6. Страхов В.Л., Чубаков Н.Г. Расчет температурных полей во вспучивающихся материалах // ИФЖ. 1983. Т. 45. № 3. С. 472.
7. Исаков Г.Н., Несмелов В.В. О некоторых закономерностях тепломассопереноса во вспучивающихся огнезащитных материалах // ФГВ. 1994. Т. 30. № 2. С. 57.
8. Исаков Г.Н., Кузин А.А. Определение характеристик тепломассообмена на поверхности вспучивающихся тепло- и огнезащитных покрытий из решения обратной задачи // ТВТ. 1999. Т. 37. № 6. С. 953.
9. Зверев В.Г., Гольдин В.Д., Несмелов В.В., Цимбалюк А.Ф. Моделирование тепло- и массопереноса во вспучивающихся огнезащитных покрытиях // ФГВ. 1998. Т. 34. № 2. С. 90.
10. Страхов В.Л., Крутов А.М., Давыдкин Н.Ф. Огнезащита строительных конструкций. Т. 2. М.: Тимр, 2000. 433 с.
11. Зверев В.Г., Назаренко В.А., Цимбалюк А.Ф. Тепловая защита многослойных контейнеров от воздействия пожаров // ТВТ. 2008. Т. 46. № 2. С. 283.
12. Лобода Е.Л., Касымов Д.П., Якимов А.С. Моделирование теплофизических процессов при зажигании деревянной дощечки // ИФЖ. 2015. Т. 88. № 1. С. 111.
13. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 391 с.
14. Гришин А.М., Фомин В.М. Сопряженные и нестационарные задачи механики реагирующих сред. Новосибирск: Наука, 1984. 319 с.
15. Алексеев Б.В., Гришин А.М. Физическая газодинамика реагирующих сред. М.: Высшая школа, 1985. 464 с.
16. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. М.: Лесная промышленность, 1986. 366 с.
17. Гришин А.М., Якимов А.С. Математическое моделирование процесса зажигания древесины // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20. № 4. С. 473.
18. Михатулин Д.С., Полежаев Ю.В., Ревизников Д.Л. Тепломассообмен, термохимическое и термоэрозивное разрушение тепловой защиты. М.: Янус-К, 2011. 517 с.
19. Гришин А.М., Зинченко В.И., Ефимов К.Н., Субботин А.Н., Якимов А.С. Итерационно-интерполяционный метод и его приложения. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2004. 320 с.
20. Соколов П.Н. Технология производства асбестоцементных изделий. М.: Промстройиздат, 1951. 352 с.
21. Карапетьянци М.Х., Карапетьянци М.М. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 471 с.

УДК 541.124.7+541.126

ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ОТ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ

© 2023 г. В. В. Азатыян¹, *, В. М. Прокопенко², Э. Е. Сон³, С. К. Абрамов²

¹ФГУ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН, Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

³Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: vuylenazatyayn@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2021 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

На примере модельной реакции горения водорода с кислородом показано, что скорость распространения пламени, его тепловой режим и условия перехода во взрыв находятся в сильной зависимости от скорости гетерогенных реакций свободных атомов и радикалов. Наблюдается корреляция между эффективностью гетерогенного обрыва реакционных цепей и скоростью распространения пламени. Реакции атомов и радикалов на поверхности во многом определяют также градиенты концентраций и температуры в пламени. Обнаружено сильное воздействие пламени на химические свойства поверхности и на ее роль в горении.

DOI: 10.31857/S0040364423010143

ВВЕДЕНИЕ

Распространение пламени, переходящее в определенных условиях во взрыв и в детонацию, является одним из основных режимов газозафазного горения. Несмотря на большое значение этого явления для практики и теории, такие важные его особенности, как критические условия реализации и зависимость от свойств стенок реактора, до недавнего времени не находили объяснения. Считалось общепринятым, что роль реакционных цепей в горении существенна только при крайне низких давлениях, при которых саморазогрев практически отсутствует. Роль реакционных цепей в горении, сопровождающемся заметным саморазогревом, в известных авторам отечественных и зарубежных монографиях, статьях и энциклопедиях игнорировалась и даже отрицалась (см., например, [1–14]). Горение в таких условиях представлялось результатом только повышения температуры, вызванного тепловыделением. Наблюдаемый процесс горения гипотетически считался одностадийной реакцией между исходными молекулярными реагентами, которой условно приписывался первый и реже второй кинетический порядок. Для описания процесса подбирались кинетические параметры, соответствующие его наблюдаемой скорости и условно принятому кинетическому порядку. Зависимость характеристик распространения пламени от диаметра реактора объяснялась только изменением скорости теплоотвода (см., например, [1–3, 13, 14]). Роль стенок реактора своди-

лась к теплоотводу также при изучении так называемого фильтрационного горения.

Однако в серии исследований [15–19] было установлено, что общепринятые ранее представления об одностадийности реакций горения с участием только исходных молекул находятся в коренном противоречии с фактом протекания этих процессов и с их основными закономерностями. Показано, что скорости межмолекулярных реакций в силу их больших энергий активации, превышающих 200 кДж/моль [20, 21], в тысячи раз меньше скоростей реакций горения. Межмолекулярные реакции настолько медленны, что практически даже не сопровождаются заметным саморазогревом: крайне медленно выделяющееся тепло полностью отводится в окружающую среду. Установлено также, что горение газов протекает благодаря решающему участию свободных атомов и радикалов не только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного, как считалось до недавнего времени, но также при всех более высоких давлениях, в любом режиме саморазогрева. Свободные атомы и радикалы – носители цепей (НЦ) – зарождаются в реакционной смеси, регенерируются и размножаются в реакциях с исходными реагентами, образуя реакционные цепи. Расходование исходных реагентов в горении с точностью до сотых долей процента происходит только в реакциях с НЦ. Во всех режимах горения реакции протекают по выявленным в работах [15, 19, 22] законам неизотермических цепных процессов, принципиально отличным от законов других

типов реакций и от законов изотермических цепных реакций. Некоторые из новых обнаруженных закономерностей, вызванных реакциями НЦ, представлены в настоящей статье.

Поскольку ранее в теории горения газов участие атомов и радикалов не рассматривалось, то при изучении распространения пламени не учитывались также гетерогенные реакции этих частиц. Между тем следовало ожидать значительно-го вклада этих реакций в распространении пламени при контакте с твердыми поверхностями. Действительно, в энергоотводе из реактора, осуществляемом столкновениями газовых частиц со стенками реактора, наряду с молекулярными компонентами участвуют также свободные атомы и радикалы. Эти частицы, обладающие свободными валентностями, при столкновении с твердой поверхностью, в отличие от валентно-насыщенных молекул, не только отражаются, но также адсорбируются, рекомбинируют, реагируют с материалом поверхности [15, 19]. В таких реакциях свободные валентности уничтожаются. Поскольку горение протекает только при участии свободных атомов и радикалов, то из-за гибели этих активных частиц блокируется фактически единственный путь горения. Таким образом, в той мере, в какой протекают реакции гетерогенной гибели НЦ, горение тормозится. Поэтому тормозящее влияние стенок на горение определяется не только теплоотводом, но также уничтожением свободных атомов и радикалов, реализующих горение.

Другой особенностью цепного горения, указывающей на важную роль гетерогенных реакций НЦ в распространении пламени, является то, что этот режим горения представляет собой послонное воспламенение вдоль пути пробега пламени. Критические же условия воспламенения реализуются только при наличии таких реакций разветвления и обрыва реакционных цепей, скорости которых зависят от концентраций активных частиц линейно. Цель работы – выяснить, играют ли гетерогенные реакции атомов и радикалов заметную роль в закономерностях распространения пламени.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ВЫБОР МЕТОДА РЕШЕНИЯ

Распространение пламени изучалось при переменной скорости гетерогенных реакций. Для однозначности выводов изменялись только химические свойства поверхности при всех остальных неизменных параметрах системы. Для варьирования способности стенок обрывать реакционные цепи в разных экспериментах реакторы предварительно обрабатывались раствором борной кислоты, дистиллированной водой или разбавленной тонкой суспензией оксида магния. Выбор данных способов обработки стенок определялся тем, что коэффициенты гетерогенной рекомби-

нации ведущих активных частиц горения водородсодержащих веществ, т.е. атомов Н, О и радикалов ОН, на обработанных по-разному поверхностях существенно разные [2, 6, 15, 19]. Следовало ожидать, что, поскольку эффективность рекомбинации, например, над MgO больше, чем над B_2O_3 , то горение над оксидом магния протекает медленнее, и поэтому скорость пламени меньше, чем над поверхностью оксида бора.

Учтено также, что если скорость пламени над разными по составу поверхностями окажется практически одинаковой, то это может быть вызвано двумя разными причинами. Одна из причин – это незначительная роль гетерогенных реакций на всех рассмотренных поверхностях независимо от их химического состава. Это означало бы, что роль стенок сводится к теплоотводу, как и было принято считать ранее. Другой причиной может оказаться лимитирующая роль не кинетики гетерогенной реакции, а доступа атомов к поверхности. В этом случае влияние гетерогенных реакций, протекающих интенсивно, оказывается практически одинаковым независимо от свойств поверхности. Поэтому для обеспечения определенности выводов часть опытов проводилась в условиях облегченного доступа атомов к поверхности, исключающих лимитирующую роль диффузии. С этой целью использовались узкие реакторы из молибденового стекла диаметром 1.2 см и длиной 224 см. Кроме того, реакторы споласкивались раствором борной кислоты, обеспечивающей малые эффективности гетерогенной рекомбинации. Следовало ожидать, что в таком реакторе обрыв цепей ограничивается скоростью не диффузии, а самой гетерогенной реакции. Для сравнения скоростей распространения пламени в другой части экспериментов реактор обрабатывался тонкой суспензией оксида магния, у которой эффективность рекомбинации атомов и радикалов очень высока. В этом случае должны наблюдаться различия влияний поверхностей на эффективность рекомбинации.

Эксперименты проводились также в реакторе диаметром 5 см и длиной 500 см из нержавеющей стали с обработкой части стенок по длине трубы борной кислотой.

Задачей настоящей работы является изучение взаимного влияния цепного горения и свойств контактирующей поверхности. Это – одна из актуальных и вместе с тем мало изученных проблем теории горения газов, гетерогенных реакций и гетерогенного катализа.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование распространения пламени проводилось при атмосферном давлении в горизонтальных трубчатых реакторах (рис. 1). Использо-

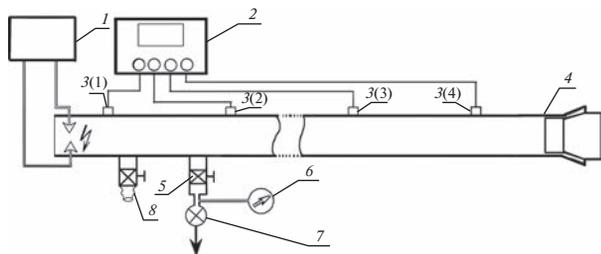


Рис. 1. Схема реактора: 1 – высоковольтный блок питания, 2 – осциллограф, 3 – фотодатчики 1–4, 4 – реактор, 5 – кран, 6 – вакуумметр, 7 – вакуумный насос, 8 – кран пробоотборника.

вались съемные реакционные трубки из молибденового стекла и из нержавеющей стали. Смесь 15% водорода с воздухом составлялась в резервуаре за 24 ч до измерений.

Горение инициировалось у закрытого конца трубы с помощью искры с энергией 3.6 Дж. Пробег пламени регистрировался по хемилюминесценции с помощью четырех фотодатчиков (интервал длин волн чувствительности – 300–600 нм), расположенных на равных расстояниях между собой вдоль реактора. С целью устранения помех от сторонних источников стеклянная трубка оборачивалась черной бумагой с прорезями для фотодатчиков. На металлической трубе делались окошечки для фотодатчиков. Сигналы от датчиков передавались в четырехканальный осциллограф ТЕКТРОНИХ и обрабатывались на компьютере. Осциллограммы регистрировались при прохождении пламени мимо каждого из окон. По этим осциллограммам строились $x-t$ -диаграммы пробега пламени, которые в данном случае являются аналогами кинетических кривых. После каждого эксперимента реактор откачивался.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ РОЛИ ГЕТЕРОГЕННОГО ОБРЫВА ЦЕПЕЙ И ТЕПЛОТВОДА В ПЛАМЕНИ

На рис. 2 приведены осциллограммы хемилюминесценции пламени двух экспериментов в молибденовой трубке над поверхностью, сполоснутой борной кислотой. Номера осциллограмм соответствуют расположению фотодатчиков. На рис. 3 представлены соответствующие $L-t$ -диаграммы. К моменту достижения последнего фотумножителя скорость в обоих экспериментах близка к 20 м/с. Различие $L-t$ -диаграмм отражает известную зависимость кинетики гетерогенных реакций от свойств поверхности [2, 6, 19]. В результатах, представленных на рис. 3 и 4, проявляется также изменение химических свойств поверхности под воздействием пламени. Результаты исследования кинетическими и спектроскопическими методами взаимного влияния пламен и ад-

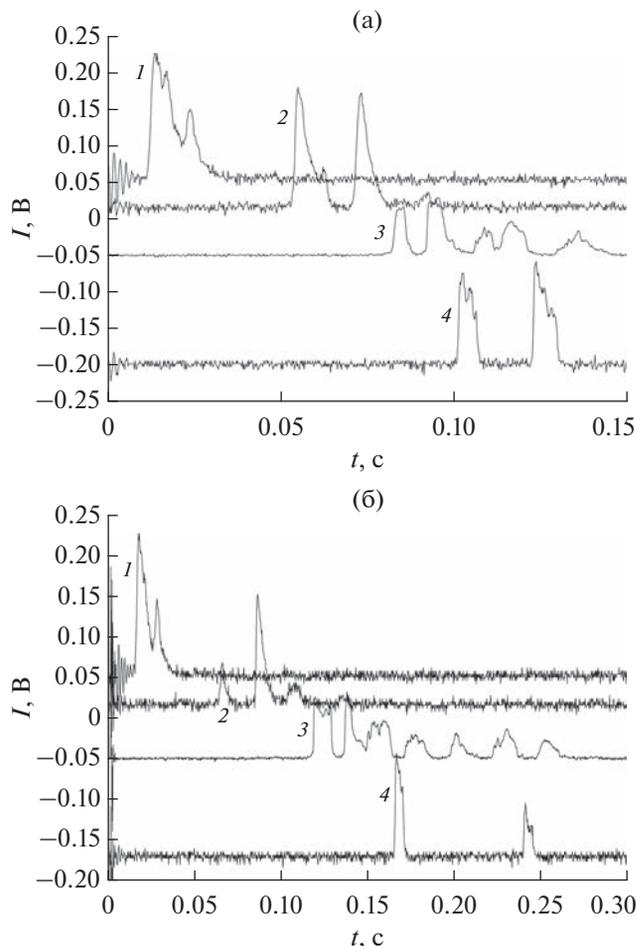


Рис. 2. Осциллограммы хемилюминесценции в реакторе, сполоснутом H_3BO_3 ; цифры на осциллограммах соответствуют номерам датчиков (рис. 1).

сорбционного слоя в статических условиях и при давлениях несколько Торр приведены в [19].

На рис. 4 представлены графики испытаний, проведенных последовательно через 30 мин над одной и той же поверхностью реактора, обработанной окисью магния. Осциллограммы пламени (рис. 4) и построенные на их основе $L-t$ -диаграммы (рис. 5) показывают, что наклоны $L-t$ -диаграмм, т.е. скорость распространения пламени, в экспериментах на рис. 4 значительно меньше, чем над поверхностью, обработанной борной кислотой. Таким образом, скорость пламени сильно зависит от химического состава поверхности и от воздействия продуктов горения.

Поскольку на скорость кондуктивного теплоотвода не влияет вид химической обработки стенок, то обнаруженное различие скоростей пламени над поверхностями с разными химическими свойствами вызвано только различием эффективностей гетерогенного обрыва цепей. Таким образом, скорость распространения пламени во мно-

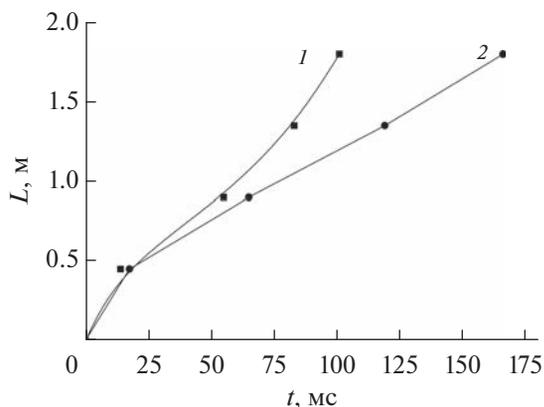


Рис. 3. $L-t$ -диаграммы экспериментов 1 и 2 над борной кислотой.

гом зависит от гетерогенного обрыва реакционных цепей. Во всех тех условиях, в которых существенен энергоотвод из реактора, велик также вклад гетерогенных реакций. Вклад этого фактора особенно велик при небольших диаметрах трубок, например, при фильтрационном горении.

Значительно меньшая скорость пламени над свежей поверхностью MgO по сравнению со скоростью над борной кислотой означает, что тормозящее воздействие поверхности MgO на пламя, вызванное обрывом цепей, значительно больше, чем влияние кондуктивного теплоотвода.

На оксидах металлов гетерогенная рекомбинация атомов H, O и радикалов OH протекает так же эффективно, как и на MgO [2, 15, 19]. Известно, что поверхность нержавеющей стали, например марки X17, покрыта слоем оксида хрома, защищающего металл от окисления. Это значит, что в реакторах из нержавеющей стали воздействие стенок на распространение пламени, подобно влиянию MgO, определяется в основном гетерогенным обрывом цепей, а не кондуктивным теплоотводом. Этот вывод подтверждается результатами эксперимента, в котором металлический реактор из нержавеющей стали длиной 5 м и диаметром 5.0 см был обработан борной кислотой. Из рис. 6 видно, что на этом участке скорость пламени больше.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ГАЗОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Результаты показывают также, что пламя воздействует на химические свойства поверхности. Это проявляется в том, что в первом эксперименте над свежей поверхностью MgO, не контактировавшей с горящим газом, пламя распространяется значительно медленнее, чем в последующих двух экспериментах (рис. 5). В первом эксперименте наклон $x-t$ -диаграммы и, значит, скорость пламени вдоль трубы монотонно падают. После

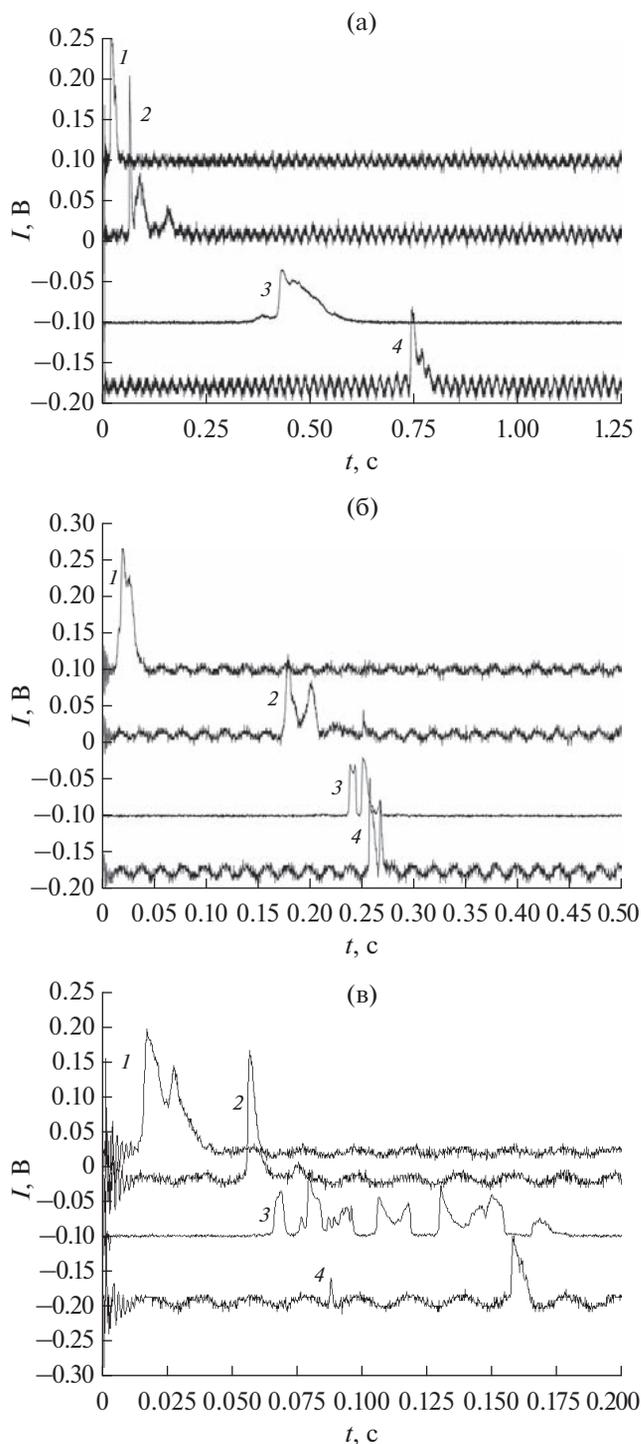


Рис. 4. Осциллограммы хемилуминесценции в реакторе, сполоснутом суспензией MgO.

0.8 м скорость равна лишь 1.5 м/с, т.е. почти в 13 раз меньше, чем во втором и в третьем экспериментах. Очевидно, что это свидетельствует также о повышении интенсивности горения вдоль реактора. В третьем эксперименте скорость пламени еще больше. Кроме того, по своей форме в этом

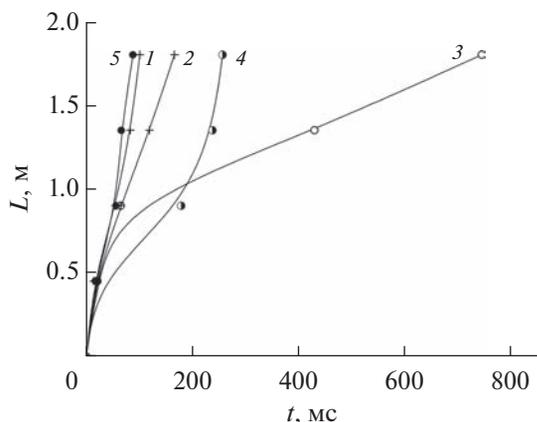


Рис. 5. $x-t$ -диаграммы пробега пламени в стеклянном реакторе над поверхностями: 1, 2 – борной кислоты; 3, 4, 5 – оксида магния; номера также соответствуют последовательности экспериментов над данной поверхностью.

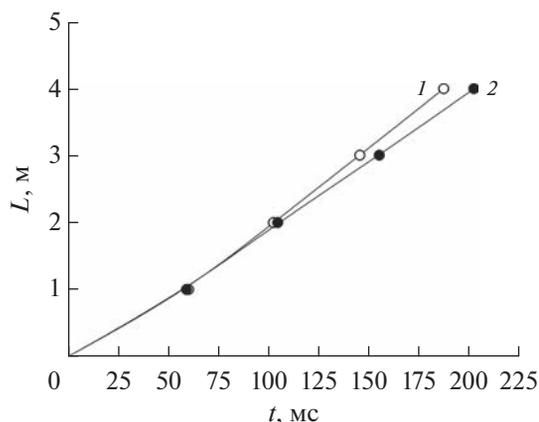


Рис. 6. Диаграммы для горения в реакторе из нержавеющей стали: 1 – с покрытием H_3BO_3 , 2 – без покрытия.

эксперименте $x-t$ -кривая отличается от кривых первого и второго экспериментов. Таким образом, скорость пламени зависит не только от химического состава покрытия поверхности, но также от химических свойств каждого данного покрытия поверхности, изменяющихся в результате взаимодействия с горящим газом.

Изменение химического состава поверхности в реакции с НЦ показывают также эксперименты, протекающие с быстрым вытеснением атомов металлов из их солей атомарным реагентом пламени [23]. В этих экспериментах реактор споласкивался раствором хлористого калия. После откачки реактора поверхность оказывалась покрытой тонким слоем KCl. В быстрой реакции атомарного водорода с твердой солью образуется атомарный калий, который в условиях пламени интенсивно излучает характерный фиолетово-красный свет при длинах волн 766.5 и 769.9 нм. Излучение является также индикатором изменения химических свойств поверхности под воздействием НЦ.

ЛИНЕЙНЫЙ ОБРЫВ ЦЕПЕЙ – НЕОБХОДИМАЯ РЕАКЦИЯ В РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

Как известно, распространение пламени представляет собой послыжное воспламенение. Аналогично, распространение детонации – это послынный взрыв, начинающийся с послыжного воспламенения. Критическим условием воспламенения является превышение скоростью разветвления реакционных цепей скорости обрыва [6]. Критический характер условий воспламенения показывает, что скорости конкурирующих между собой реакций пропорциональны первой степени концентраций НЦ. Действительно, если допустить, что скорость обрыва зависит от концентрации НЦ только

по второму порядку, то концентрации n соответствует уравнение

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + 2k_3n - k_5n^2, \quad (1)$$

где t – время, ω_0 – скорость крайне медленного образования НЦ в реакции между исходными молекулами, k_3 и k_5 – константы скорости разветвления и обрыва цепей. Коэффициент 2 учитывает увеличение числа НЦ при разветвлении цепей в соответствии с законом четности изменения числа свободных валентностей.

Цепное воспламенение – это прогрессирующее самоускорение процесса, вызванное прогрессирующим размножением НЦ. Очевидно, что такому режиму соответствует положительный знак второй производной от n по t . Из уравнения (1) следует

$$\frac{d^2n}{dt^2} = [2k_3 - 2k_5n] \frac{dn}{dt}.$$

В начальный момент $t = 0$ есть только исходные реагенты: $n = 0$, величина $\frac{dn}{dt}$ положительная. Значит, в гипотетическом случае отсутствия линейного обрыва цепей при любых начальных условиях, т.е. при любых концентрациях исходных реагентов и температурах, в начальный момент

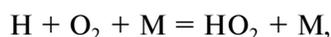
$$\frac{d^2n}{dt^2} = 2k_3 \frac{dn}{dt} > 0. \quad (2)$$

Из выражения (2) видно, что кинетическая кривая $n(t)$ с самого начала вогнутостью направлена вверх, т.е. рост величины n протекает с возрастающей скоростью. Таким образом, если бы не было линейного обрыва, смесь при любых начальных условиях самовоспламенилась, какой бы малой ни была константа скорости разветвления k_3 . Поскольку, однако, в действительности вне

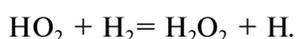
критических условий распространение пламени и воспламенение не происходят, причем условия перехода в режим воспламенения имеют критический характер, то, значит, скорость обрыва цепей, вопреки сделанному выше допущению, зависит от концентраций НЦ линейно, т.е. происходит обрыв цепей, скорость которого линейно зависит от концентраций НЦ.

Реакции уничтожения свободных валентностей и, значит, обрыва цепей, скорости которых линейно зависят от концентраций НЦ, протекают при хемосорбции. Все приведенные выше экспериментальные данные, показывающие зависимость скорости пламени от химических свойств поверхности, подтверждают определяющую роль гетерогенного обрыва цепей. Вместе с тем, однако, во многих случаях скорость обрыва цепей оказывается больше скорости разветвления еще до уничтожения свободной валентности. Происходит это в результате гомогенных реакций, в которых активный НЦ заменяется свободным радикалом, не способным участвовать в основном цепном процессе горения. Так происходит, например, при ингибировании. Такие малоактивные радикалы не остаются в объеме, и после ряда химических реакций итоговый радикал в силу химической активности свободной валентности тоже хемосорбируется. Их квадратичная рекомбинация — очень медленный процесс в силу крайне низких концентраций НЦ и, как было показано выше, не объясняет критического характера условий воспламенения.

Радикалы HO_2 , образующиеся в реакции



выше 900 К реагируют с H_2 с регенерацией атомарного водорода и, значит, продолжают реакционную цепь



Поэтому при таких температурах тримолекулярного линейного обрыва нет, и третьего предела воспламенения не наблюдается.

Из приведенных выше результатов следует, что гетерогенные реакции атомов и радикалов играют важную роль также при переходе распространения пламени в волну детонации.

Очевидно, что реакции гетерогенной рекомбинации во многом определяют радиальные градиенты концентраций НЦ и, соответственно, градиенты скорости процесса в целом и температуры пламени. Количественный учет роли гетерогенных реакций крайне осложнен тем, что их механизм и кинетические параметры зависят от химического состава и состояния адсорбционного слоя, изменяющихся под воздействием промежуточных и конечных продуктов горения [24]. Поэтому достоверность результатов расчетов горения газов, в том числе моделирования, крайне ограничена в

силу фактического отсутствия данных о механизме и изменяющихся в ходе горения величинах констант скорости гетерогенных реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что закономерности распространения пламени и перехода горения во взрыв находятся в сильной зависимости от характера и скорости гетерогенных реакций активных промежуточных частиц, приводящих к обрыву реакционных цепей. Газофазное горение со своей стороны оказывает значительное влияние на химические свойства поверхности и на характеристики гетерогенных реакций. Учет взаимного влияния свойств твердой поверхности и газофазного горения является необходимым условием описания и правильной интерпретации распространения пламени. Без учета гетерогенных реакций атомов и радикалов результаты моделирования распространения пламени недостоверны даже при традиционном подходе лишь формального описания тех или иных частных характеристик процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2020-806 от 29 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
2. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, Explosions, and Flame in Gases. N.Y.—London: Acad. Press, 1987. 592 p.
3. Горение. В кн.: Физическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энци., 1988. С. 515.
4. Горение. В кн.: Большой энциклопедический словарь “Физика”. М.: Большая Рос. энци., 1998. С. 134.
5. *Гельфанд Б.Е.* Пределы детонации воздушных смесей с двухкомпонентными газообразными горючими веществами // ФГВ. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
6. *Семенов Н.Н.* Избранные труды. Т. 3. М.: Наука, 2005.
7. *Law Ch. K.* Combustion Physics. Cambridge, N.Y.: Cambridge University Press, 2006. 722 p.
8. *Франк-Каменецкий Д.А.* Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
9. *Kim N.I.* Effect of an Inlet Temperature Disturbance on the Propagation of Methane-Air Premixed Flames in Small Tubes // Comb. Flame. 2009. V. 156. № 7. P. 1332.
10. *Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г.* Теория горения и взрыва. М.: Юрайт, 2012. 435 с.
11. *Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С.* Моделирование фильтрационного горения газов в цилиндрической пористой горелке // ФГВ. 2014. Т. 50. № 6. С. 3.
12. *Дубровский А.В., Иванов В.С., Зангиев А.Э., Фролов С.М.* Трехмерное численное моделирование характеристик прямоточной воздушно-реактив-

- ной силовой установки непрерывного действия // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 49.
13. *Сабденов К.И.* Аналитическое исследование гидродинамической устойчивости в пламени // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 39.
 14. *Бабкин В.С., Сеначин П.К.* Процессы горения газов в ограниченных объемах. Барнаул: Изд-во Алт. ГТУ, 2017. 143 с.
 15. *Азатян В.В.* Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и их химическое регулирование // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
 16. *Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К.* Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с воздухом // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 6. С. 1036.
 17. *Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П.* Ингибирование горения и детонации водородо-воздушных смесей за ударными волнами // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
 18. *Азатян В.В.* Научные основы и эффективные химические методы управления горением, взрывом и детонацией газов // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
 19. *Азатян В.В.* Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления. М.: Изд-во РАН, 2020. 360 с.
 20. *Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al.* Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
 21. *Srinivan N.K., Michael J.V.* Experimental and Theoretical Rate Constants for the Reactions $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ // Comb. Flame. 2007. V. 149. № 1/2. P. 104.
 22. *Азатян В.В.* Длина реакционных цепей и температурная зависимость скорости цепных реакций // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
 23. *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Черныш В.И., Цветков Г.И.* Вытеснение атомов металлов из их солей атомарным водородом // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 333.
 24. *Азатян В.В., Прокопенко В.М.* Кинетические особенности воспламенения газов при нагревании // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 12. С. 1925.

УДК 532.529.6:534-14

ОТКЛИК ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ В СФЕРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ НА ОДНОКРАТНЫЙ ИМПУЛЬС РАЗРЕЖЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Аганин, И. А. Аганин*, А. И. Давлетшин, Р. И. Нигматулин

Институт механики и машиностроения – ОСП ФГБУН “Федеральный
исследовательский центр “Казанский научный центр РАН”, Казань, Россия

*E-mail: aganel@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

После доработки 27.02.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Изучается отклик газовых (воздушных) пузырьков в сферическом кластере на однократное импульсное косинусообразное понижение и последующее восстановление давления окружающей жидкости (водоглицериновой смеси) при длительности импульса в окрестности периода собственных колебаний кластера. Полагается, что все пузырьки в ходе отклика остаются слабонесферическими. Исследуется влияние продолжительности и амплитуды импульса возбуждения, положения пузырьков в кластере, расстояния между пузырьками, числа пузырьков в кластере. Рассматриваются кластеры кубической структуры, в которых центры пузырьков располагаются в узлах кубической сетки, а также кластеры со случайным расположением пузырьков и с пузырьками, находящимися в центре и вершинах ряда вложенных друг в друга правильных многогранников. Для оценки влияния взаимодействия между пузырьками проводится сравнение с откликом одиночного пузырька. Используется один из вариантов дискретных моделей динамики пузырьков в кластере, в котором наряду с радиальными колебаниями моделируются их пространственные перемещения и малые несферические деформации. Установлено, что при выполнении условия малости несферических деформаций пузырьков в ходе отклика максимальное повышение давления в пузырьках по отношению к его начальному значению не превосходит нескольких раз. Если игнорировать нарушение данного допущения, то можно получить и значительно большие степени сжатия пузырьков. Это обусловлено тем, что при игнорировании нарушения условия малости деформаций диапазоны рассматриваемых параметров существенно расширяются.

DOI: 10.31857/S0040364423010131

ВВЕДЕНИЕ

Совместная динамика пузырьков может довольно сильно отличаться от динамики одиночных пузырьков (например, [1–5]), что обусловлено их гидродинамическим взаимодействием. Так, в результате взаимодействия амплитуда радиальных колебаний пузырьков в кластерах может увеличиваться и уменьшаться [6], расширение и сжатие пузырьков могут замедляться и ускоряться [7], может меняться период колебаний пузырьков [8]. Пузырьки в кластерах могут сближаться и удаляться [9, 10]. В результате взаимодействия пузырьки могут деформироваться и разрушаться [11–13], на их поверхности могут возникать направленные внутрь высокоскоростные струи [14]. Максимальные давления (и другие параметры) во взаимодействующих пузырьках могут значительно превышать их максимальные значения, реализующиеся в этих же пузырьках при отсутствии их взаимодействия [6, 15, 16]. Считается, что взаимодействие пузырьков является одним из необходимых условий достижения сверхсжатия содержимого кавитационных пузырьков для реализации в них термоядерных актов [17, 18] и т.д.

Основные особенности динамики одиночных пузырьков и пузырьков в пузырьковых жидкостях и применяемых для их исследования моделей можно найти в монографиях [1–3]. При изучении динамики пузырьков в кластерах зачастую используются модели, в которых пузырьки считаются чисто сферическими. В частности, такое допущение применяется в континуальной модели в [6, 19–23] для изучения образования и распространения ударных волн в кластере, установления влияния неоднородности пузырьков по размерам, исследования генерируемого кластером шума. Кластер подвергается воздействию в виде уменьшения и последующего восстановления давления жидкости. Допущение о сферичности пузырьков применяется в [7, 16] в несколько иной континуальной модели при изучении динамики пузырьковых кластеров и ее зависимости от размеров пузырьков при ступенчатом уменьшении давления жидкости от 50 до 10 кПа и последующем его повышении до 50 кПа. Подобная модель применяется в [24, 25] для исследования поведения пузырькового кластера в ультразвуковом поле. Гипотеза о сферичности пузырьков используется в

модели работы [26, 27], в которой кластер интерпретируется как большая капля жидкости со множеством микропузырьков и однородным давлением. Изучаются динамика и диффузионная устойчивость пузырьков такого кластера, подвергаемого воздействию акустического поля с длиной волны, гораздо большей, чем размер кластера. Пузырьки считаются сферическими в работах [28, 29], где анализируется фокусировка волн давления в тороидальных кластерах.

Дискретная модель коллективной динамики сферических пузырьков в интенсивном ультразвуковом поле [30] (в дискретных моделях движение пузырьков описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями второго порядка относительно радиусов пузырьков и радиус-векторов их центров) применялась в [31] для изучения поведения пузырьков в кластере при их мгновенном сжатии и периодическом возбуждении. Рассматривался сферический кластер с пузырьками в центре и вершинах вложенных додекаэдров. Было обнаружено, что степени сжатия некоторых пузырьков в таком кластере весьма значительные. Модель совместной динамики сферических пузырьков, подобная той, что применялась в [31], использовалась и в [32, 33] для изучения динамики пузырьков в сферических кластерах при резком повышении давления в жидкости и внутри пузырьков. Изначально пузырьки находятся в центре, вершинах правильных многогранников и в узлах кубической сетки. Было показано, что давление в центральных пузырьках кластера может достигать значений, намного превышающих величины, реализующиеся в случае одиночных пузырьков.

Выполнение допущения о сферичности пузырьков в кластере зачастую (как, например, в перечисленных работах) никак не контролируется. Вместе с тем очевидно, что результаты исследований могут сильно зависеть от деформаций пузырьков. В частности, существенное влияние несферических деформаций пузырьков было продемонстрировано в [34], где прямое численное моделирование использовалось для изучения расширения и последующего коллапса пузырьков в полусферическом кластере около плоской твердой стенки. Деформации пузырьков рассчитывались явно. Было показано, что при использовании одного из вариантов дискретной модели, в которой пузырьки считаются сферическими, пиковые давления получаются более чем в 10 раз завышенными по сравнению с теми, что дает прямое численное моделирование.

В настоящей работе изучается отклик газовых пузырьков в сферическом кластере на импульсное изменение давления окружающей жидкости в виде его однократного косинусоидального понижения и последующего повышения до исходного значения. Подобный закон изменения давления жидкости является весьма типичным, в частности, для сужающихся и затем расширяющихся

потоков жидкости (такой закон рассматривался в [6, 19–23]). Исследуется влияние амплитуды и длительности импульса, положения пузырьков в кластере, расстояния между пузырьками, числа пузырьков в кластере, структуры кластера. Рассмотрение ограничивается лишь той областью параметров воздействия на кластер и конфигурации кластера, в которой все пузырьки остаются близкими к сферическим вплоть до завершения их радиальных пульсаций после окончания изменения давления жидкости. Исследования проводятся с помощью дискретной модели [35], в которой наряду с радиальными колебаниями пузырьков моделируются также их пространственные перемещения и малые несферические деформации. Последнее позволяет непосредственно контролировать выполнение принимаемого условия малости несферических деформаций. И в этом смысле результаты настоящей работы, в отличие от работ, где при использовании допущения о сферичности пузырьков фактически никак не проверяются не только их деформации, но и разрушение, являются намного более адекватными.

Применяемая в настоящей работе модель [35] использовалась также и в [36] для контроля малости несферических деформаций. В работе [36] исследовалось влияние взаимодействия газовых пузырьков в сферическом кластере воздушных пузырьков при их переходе в новое положение равновесия в результате мгновенного повышения их внутреннего давления. Исследование проводилось с применением указанной выше модели совместной динамики пузырьков, используемой в [32, 33]. Было показано, что, если удовлетворяется условие малости несферических деформаций, то область параметров задачи сужается так, что достигаемые в ней максимальные давления в центральных пузырьках кластера оказываются намного ниже, чем значения в соответствующей области при отсутствии таких ограничений.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Изучаются особенности влияния межпузырькового взаимодействия на динамику газовых (воздушных) пузырьков в сферическом кластере при однократном воздействии импульсом разрежения в том случае, когда влияние несферических деформаций пузырьков мало (т.е. когда пузырьки можно считать близкими к сферическим). Рассматривается импульсное воздействие, при котором давление жидкости (водоглицериновой смеси) p_L изменяется следующим образом:

$$p_L = p_0 + \frac{1}{2} p_a \left[\cos \left(2\pi \frac{t}{t_0} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

при $0 \leq t \leq t_0$, $p_L = p_0$ при $t > t_0$,

где t — время, p_0 — статическое давление жидкости, p_a — амплитуда импульса, t_0 — его длительность. Согласно (1), давление жидкости сначала в

течение времени $t_0/2$ понижается от p_0 до $p_0 - p_a$, а затем за время $t_0/2$ восстанавливается до начального значения p_0 и далее остается постоянным. Величины p_0 и p_a выбираются таким образом, чтобы минимальное давление $p_{L \min} = 1$ бар. Это означает, что p_0 связано с p_a как $p_0 = p_{L \min} + p_a$. Изначально (при $t = 0$) жидкость и пузырьки кластера покоятся, все пузырьки являются сферическими с радиусом $R_0 = 0.25$ мм.

Основное внимание направлено на кластеры с кубической структурой (рис. 1), в которых центры пузырьков располагаются в узлах равномерной трехмерной сетки, причем один из центров находится в середине кластера.

Длительность импульса t_0 варьируется в окрестности периода $t_{cl} = f_{cl}^{-1}$ собственных колебаний кластера (f_{cl} – частота собственных колебаний), начальное расстояние между центрами ближайших пузырьков кластера d_0 , амплитуда импульса ra и число пузырьков в кластере K варьируются от $d_0 = \infty$, $p_a = 0$ и $K = 1$ до тех значений, при которых (в случае воздействия с длительностью импульса $t_0 = t_{cl}$) нарушается условие малости несферических деформаций пузырьков.

Собственная частота кластера f_{cl} определяется следующим выражением [6, 37, 38]:

$$f_{cl} = f_{\text{sing}} \left(1 + \frac{12 R_{cl0}^2}{\pi^2 R_0^2} \alpha_0 (1 - \alpha_0) \right)^{-1/2}, \quad (2)$$

где R_{cl0} – значение радиуса кластера R_{cl} при $t = 0$, f_{sing} – собственная частота одиночного пузырька, α_0 – объемное газосодержание при $t = 0$. Под радиусом кластера R_{cl} понимается расстояние между центром кластера и наиболее удаленной от него точкой поверхностей периферийных пузырьков. Частота f_{sing} и газосодержание α_0 определяются как

$$f_{\text{sing}} = \frac{1}{2\pi R_0} \sqrt{\frac{3\kappa p_0}{\rho_L} + \frac{2(3\kappa - 1)\sigma}{R_0 \rho_L} - \frac{4v^2}{R_0^2}},$$

$$\alpha_0 = K \left(\frac{R_0}{R_{cl0}} \right)^3,$$

где $\kappa = 1.4$ – показатель адиабаты газа в пузырьках, $\rho_L = 1156 \text{ кг/м}^3$ – плотность жидкости, $\sigma = 0.07 \text{ Н/м}$ – поверхностное натяжение, $v = 9.52 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ – кинематическая вязкость жидкости.

Анализируется также и влияние структуры кластера. С этой целью, наряду с кластерами кубической структуры (рис. 1), рассматриваются кластеры со случайным расположением пузырьков и с пузырьками, находящимися в центре и вершинах ряда вложенных друг в друга правильных многогранников.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Используется математическая модель взаимодействия пузырьков работы [35]. В данной модели

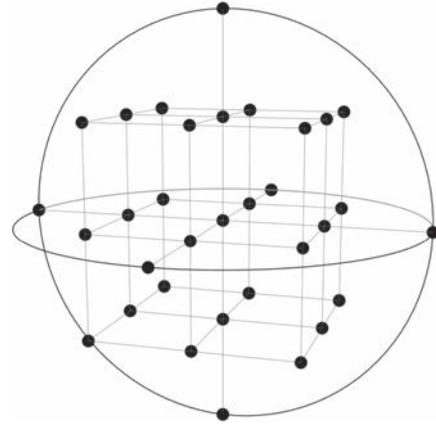


Рис. 1. Схема сферического кластера кубической структуры.

уравнение поверхности k -го пузырька ($1 \leq k \leq K$) в сферической системе координат $(r_k, \theta_k, \varphi_k)$ с началом отсчета в центре этого пузырька имеет вид

$$r_k = R_k(t) + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=-n}^n a_{nk}^m(t) Y_n^m(\theta_k, \varphi_k).$$

Здесь R_k – радиус пузырька; $Y_n^m(\theta_k, \varphi_k) = P_n^{|m|}(\cos \theta_k) e^{im\varphi_k}$ – сферическая функция с номером n порядка m ; $P_n^{|m|}$ – присоединенный полином Лежандра степени n порядка $|m|$; i – мнимая единица; a_{nk}^m – амплитуда отклонений в виде сферических функций $Y_n^m(\theta_k, \varphi_k)$ поверхности пузырька от сферической формы $r_k = R_k$.

Положение k -го пузырька определяется радиус-вектором его центра $\mathbf{p}_k = x_k \mathbf{i} + y_k \mathbf{j} + z_k \mathbf{k}$, где $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ – направляющие векторы осей декартовых координат x, y, z с началом отсчета в центре кластера (в центре центрального пузырька). Отклонение формы k -го пузырька от сферической в виде гармоник степени n характеризуется величиной ε_{nk} , определяемой выражениями

$$\varepsilon_{nk} = \varepsilon_{nk \max} \text{ при } \varepsilon_{nk \max} + \varepsilon_{nk \min} \geq 0,$$

$$\varepsilon_{nk} = \varepsilon_{nk \min} \text{ при } \varepsilon_{nk \max} + \varepsilon_{nk \min} < 0,$$

где $\varepsilon_{nk \max} = \max_{\theta_k, \varphi_k} \varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k)$ – максимум положительного отклонения (высота выпуклости) поверхности пузырька от сферической поверхности $r_k = R_k$ в виде гармоник степени n , $\varepsilon_{nk \min} = \min_{\theta_k, \varphi_k} \varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k)$ – максимум отрицательного отклонения (глубина вогнутости со знаком минус) поверхности пузырька от сферической поверхности $r_k = R_k$ в виде гармоник степени n , $\varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k) =$

$= \sum_{m=-n}^n \varepsilon_{nk}^m Y_n^m(\theta_k, \varphi_k)$ – величина отклонения поверхности пузырька от сферической поверхности $r_k = R_k$ в точке (θ_k, φ_k) в виде гармоник степени n ($\varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k) > 0$, если отклонение наружу пузырька, и $\varepsilon_{nk}^*(\theta_k, \varphi_k) < 0$, если отклонение внутрь), $\varepsilon_{nk}^m = a_{nk}^m / R_k$. Несферические деформации пузырьков считаются малыми в том смысле, что $\varepsilon_{nk}^2 \ll 1$ при любых n и k . Величина ε_{nk} зависит только от формы пузырька. В частности, она не изменяется при повороте системы $(r_k, \theta_k, \varphi_k)$.

Динамика k -го пузырька кластера описывается следующими уравнениями:

$$R_k \ddot{R}_k + \frac{3\dot{R}_k^2}{2} - \frac{3\dot{p}_k \dot{p}_k \beta_{110}^{1''0}}{8} + \frac{2\sigma}{\rho_L R_k} - \frac{p_k - p_L}{\rho_L} + \Psi_{0k} + \Delta_k = \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq k}}^K \left[\frac{\dot{B}_{0j}}{d_{kj}} - \frac{B_{0j} \dot{d}_{kj}}{d_{kj}^2} - \frac{(R_j^3 \dot{p}_j C_{10kj}^{1''0})'}{2d_{kj}^2} - \frac{9B_{0j} \dot{p}_k C_{01kj}^{01'} \beta_{110}^{1''0}}{4d_{kj}^2} + \sum_{\substack{s=1, \\ s \neq j}}^K \frac{(R_j^3 B_{0s} C_{01js}^{01'} C_{10kj}^{1''0})'}{2d_{kj}^2 d_{js}^2} + \sum_{\substack{s=1, \\ s \neq k}}^K \frac{9B_{0j} B_{0s} C_{01kj}^{01'} C_{01ks}^{01''} \beta_{110}^{1''0}}{8d_{kj}^2 d_{ks}^2} \right], \quad (3)$$

$$R_k \ddot{p}_k + 3\dot{R}_k \dot{p}_k - 2\dot{R}_k \dot{p}_k \varepsilon_{2k}^{2'} \beta_{211}^{2''-m} - \frac{7\dot{p}_k a_{2k}^{2'} \beta_{211}^{2''-m}}{6} - \frac{3\dot{p}_k \dot{a}_{2k}^{2'} \beta_{211}^{2''-m}}{2} + \Psi_{1k}^m = \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq k}}^K \left[\frac{3(R_k B_{0j} C_{01kj}^{0m})'}{d_{kj}^2} - \frac{3(R_k R_j^3 \dot{p}_j C_{11kj}^{1''m})'}{2d_{kj}^3} - \frac{6R_k B_{0j} C_{01kj}^{0m} \dot{d}_{kj}}{d_{kj}^3} - \frac{5R_k B_{0j} \dot{p}_k C_{02kj}^{02'} \beta_{211}^{2''-m}}{d_{kj}^3} + \frac{3(B_{0j} C_{01kj}^{01'} a_{2k}^{2'})'}{\gamma_{211}^{2''-m}} - \frac{B_{0j} (\dot{a}_{2k}^{2'} + 2\dot{R}_k \varepsilon_{2k}^{2'}) C_{01kj}^{01'} \beta_{121}^{1''2'-m}}{d_{kj}^2} \right], \quad (4)$$

$m = -1, 0, 1,$

$$R_k \ddot{a}_{nk}^m + 3\dot{R}_k \dot{a}_{nk}^m - (n-1)\ddot{R}_k a_{nk}^m - \delta_{2n} \frac{27\dot{p}_k \dot{p}_k \beta_{112}^{1''-m}}{8} + \frac{3}{2} \sum_{s=n-1}^{n+1} \left[\dot{p}_k \dot{a}_{sk}^{s'} \gamma_{s1n}^{s''-m} - \frac{(n+1)(\dot{a}_{sk}^{s'} + 2\dot{R}_k \varepsilon_{sk}^{s'}) \dot{p}_k \beta_{1sn}^{1''-m}}{(s+1)} + \dot{p}_k a_{sk}^{s'} \phi_{s1n}^{s''-m} \right] + \frac{\sigma(n^2-1)(n+2)\varepsilon_{nk}^m}{\rho_0 R_k} + \Psi_{nk}^m = \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq k}}^K \left[-\frac{3(2n-1)(n+1)R_k^{n-2} B_{0j} \dot{p}_k C_{0(n-1)kj}^{0(n-1)'} \beta_{(n-1)ln}^{(n-1)''-m}}{2nd_{kj}^n} + \frac{(2n+1)(R_k^n B_{0j} C_{0nkj}^{0m})'}{d_{kj}^{n+1}} + \sum_{s=n-1}^{n+1} \left(\frac{3(B_{0j} a_{sk}^{s'} C_{01kj}^{01'})'}{2d_{kj}^2} \gamma_{1sn}^{1''-m} - \frac{3(n+1)B_{0j} (\dot{a}_{sk}^{s'} + 2\dot{R}_k \varepsilon_{sk}^{s'}) C_{01kj}^{01'} \beta_{1sn}^{1''-m}}{2(s+1)d_{kj}^2} \right) \right], \quad (5)$$

$n = 2, 3, \dots, m = -n, -n+1, \dots, n.$

Здесь $p_k^{\mp 1} = (x_k \pm iy_k)/2$, $p_k^0 = z_k$, $p_k = p_{k0}(R_0/R_k)^{3\kappa}$ – давление в пузырьке; $p_{k0} = p_0 + (2\sigma/R_0)$ – его начальное значение; d_{kj} – расстояние между центрами k -го и j -го пузырьков; $B_{0k}^0 = -R_k^2 \dot{R}_k$; точка сверху, как и штрих около выражений в круглых скобках $(abc)'$, означает дифференцирование по времени, наличие множителей с повторяющимися верхними индексами со штрихами (одним или двумя) подразумевает суммирование в диапазоне значений, указываемых этими индексами, например: $\dot{p}_k \dot{p}_k \beta_{110}^{1''0} = \sum_{b=-1}^1 \sum_{q=-1}^1 \dot{p}_k^b \dot{p}_k^q \beta_{110}^{bq0}$, $\dot{p}_k \dot{a}_{sk}^{s'} \gamma_{s1n}^{s''-m} = \sum_{b=-1}^1 \sum_{q=-s}^s \dot{p}_k^b a_{sk}^{q s'} \gamma_{s1n}^{qbm}$; $C_{n\gamma k}^{m\zeta} = C_{n\gamma k}^{m\zeta}(t) = C_{n\gamma}^{m\zeta} Y_{n+\gamma}^{m-\zeta}(\theta_{kj}, \varphi_{kj})$, $\alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}$, $\beta_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}$, $\gamma_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}$, $\phi_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}$, $C_{n\gamma}^{m\zeta}$ – числа, определяемые следующими выражениями:

$$\alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} = \frac{2\vartheta+1(\vartheta-|\zeta|)!}{4\pi(\vartheta+|\zeta|)!} \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta Y_\eta^\nu(\theta, \varphi) Y_\xi^\psi(\theta, \varphi) Y_\vartheta^\zeta(\theta, \varphi) d\theta d\varphi, \quad \beta_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} = \frac{\eta(\eta+1) + \xi(\xi+1) - \vartheta(\vartheta+1)}{2} \alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta}, \quad \gamma_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} = 2\alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} - \beta_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta},$$

$$\Phi_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} = \frac{2(2-\vartheta)}{3} \alpha_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta} - \beta_{\eta\xi\vartheta}^{\nu\psi\zeta},$$

$$C_{n\gamma}^{m\zeta} = (-1)^{n+\frac{|m-\zeta|-|m+\zeta|}{2}} \frac{(n+\gamma-|m-\zeta|)!}{(n-|\zeta|)!(\gamma+|\zeta|)!}.$$

Здесь $\Psi_{0k}, \Psi_{1k}^m, \Psi_{mk}^m, \Delta_k$ – поправки, учитывающие влияние вязкости и сжимаемости жидкости, определяемые как

$$\Psi_{0k} = \frac{4v_L \dot{R}_k}{R_k}, \quad \Psi_{1k}^m = \frac{18v_L \dot{p}_k^m}{R_k},$$

$$\Psi_{nk}^m = \frac{2(n+1)v}{R_k} \left((n+2)\dot{a}_{nk}^m + 2(n-1)\dot{R}_k \varepsilon_{nk}^m \right),$$

$$\Delta_k = -\frac{\dot{R}_k}{c_L} \left(R_k \ddot{R}_k + \frac{\dot{R}_k^2}{2} + \frac{p_{bk} - p_L}{\rho_L} \right) -$$

$$-\frac{R_k}{c_L} \left(\frac{\dot{p}_{bk} - \dot{p}_L}{\rho_L} - \frac{4v_L \ddot{R}_k}{R_k} \right),$$

где c_L – скорость звука в жидкости ($c_L = 1500$ м/с).

Уравнения (3)–(5) получены в [35] методом сферических функций.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для оценки влияния взаимодействия пузырьков в кластере их динамика сравнивается с динамикой одиночных пузырьков в тех же условиях. Давление в одиночном пузырьке обозначается как p_b , его начальное значение – p_{b0} . Основные особенности динамики пузырьков в кластере и их сжатия при воздействии (1) иллюстрируются на примере кластера кубической структуры (рис. 1) с начальным расстоянием между центрами соседних пузырьков $d_0 = 20R_0$ и числом пузырьков $K = 57$. Пузырьки кластеров кубической структуры можно разбить на несколько групп, в зависимости от начальной удаленности их центров от центра кластера $r_{cl k,0} = r_{cl k}(0)$, где $r_{cl k}(t)$ – текущее расстояние между центрами k -го пузырька и кластера. Динамика пузырьков каждой из этих групп идентична: они совершают одинаковые радиальные пульсации, одинаково перемещаются вдоль прямых, проходящих через их центры и центр кластера, и одинаково деформируются. В частности, кластер с $K = 57$ состоит из шести таких групп с $r_{cl k,0}/d_0 = 0$ (1 пузырек), 1 (6 пузырьков), $\sqrt{2}$ (12 пузырьков), $\sqrt{3}$ (8 пузырьков), 2 (6 пузырьков), $\sqrt{5}$ (24 пузырька).

Особенности динамики пузырьков при однократном импульсном воздействии. Рис. 2 иллюстрирует динамику одиночного пузырька в ходе его отклика на импульсное возбуждение (1) в рассматриваемых условиях при длительности импульса t_0 больше, равной и меньше периода $t_{\text{sing}} = 1/f_{\text{sing}}$ собственных колебаний одиночного пузырька. Приведено

изменение относительного давления в пузырьке ($p_b/p_{b0} < 1$ соответствуют расширению пузырьков, $p_b/p_{b0} > 1$ – их сжатию, а $p_b/p_{b0} = 1$ – равновесному состоянию). Видно, что при всех значениях t_0 колебания давления в одиночном пузырьке монотонно затухают. Со временем частота этих колебаний стремится к собственной частоте f_{sing} . Максимум амплитуды колебаний при импульсном воздействии с $t_0 = t_{\text{sing}}$ больше, чем при меньшем и большем t_0 . Наряду с радиальными колебаниями пузырьков в настоящей работе рассматриваются также и их перемещения и деформации, но только

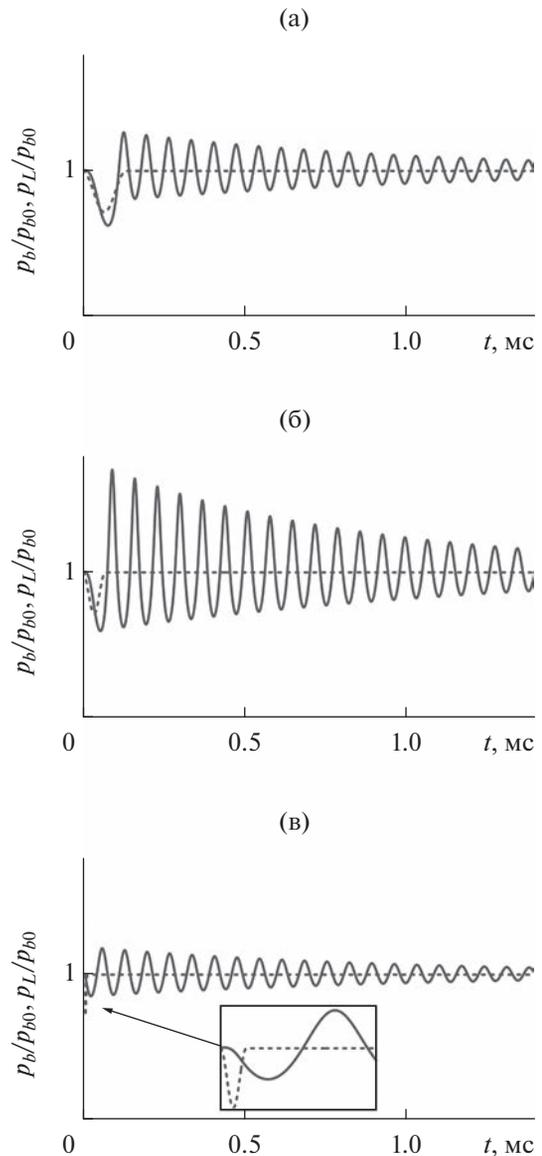


Рис. 2. Изменения относительного давления в одиночном пузырьке (сплошные кривые) и окружающей жидкости (пунктирные кривые) при $p_a = 0.4p_{L \text{ min}}$: (а) – $t_0 \approx 0.135$ мс $> t_{\text{sing}}$; (б) – $t_0 = t_{\text{sing}} = 0.07$ мс; (в) – $t_0 \approx 0.0135$ мс $< t_{\text{sing}}$.

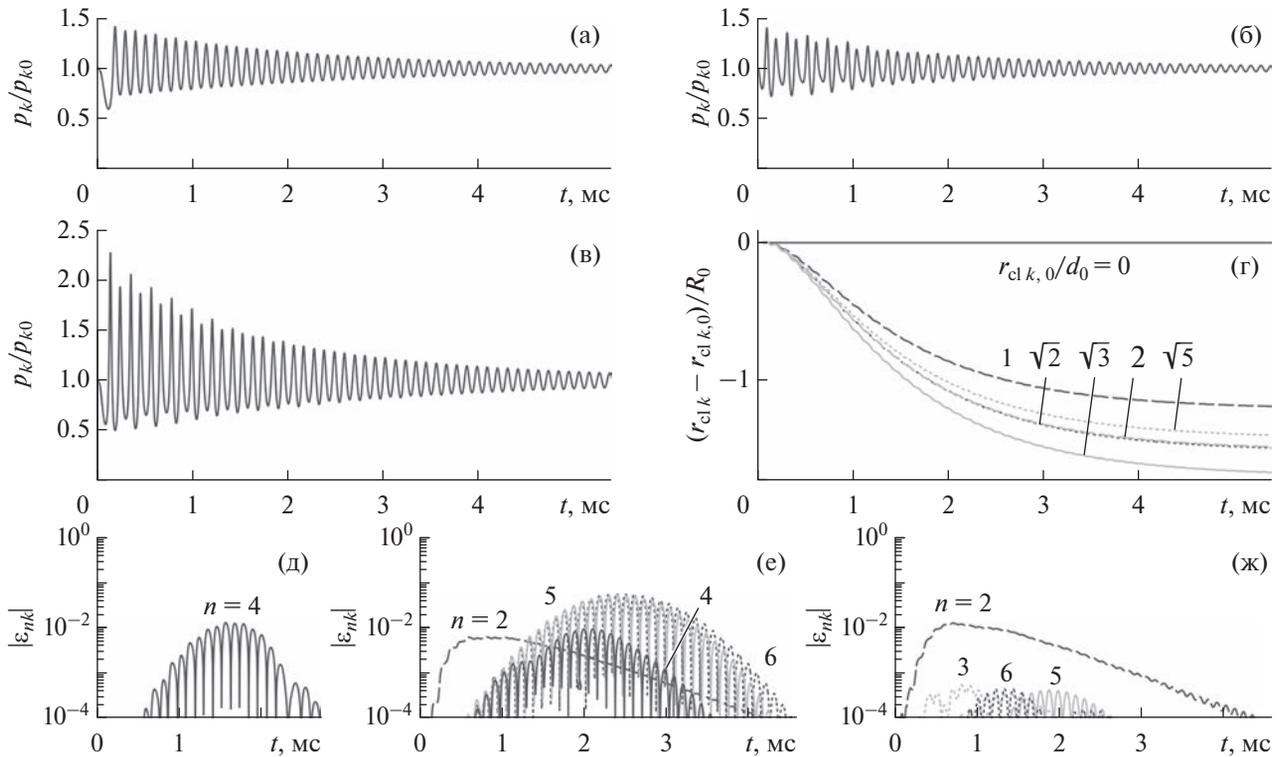


Рис. 3. Изменения относительного давления в центральном пузырьке кластера при $p_a = 0.4p_{L \min}$, $d_0 = 20R_0$, $K = 57$: (а) – $t_0 \approx 0.2 \text{ мс} > t_{cl}$, (б) – $t_0 \approx 1/37 \text{ мс} < t_{cl}$, (в) – $t_0 = t_{cl} \approx 0.11 \text{ мс}$; (г) – относительное смещение центров пузырьков кластера вдоль прямых, проходящих через эти центры и центр кластера при $t_0 = t_{cl}$; (д)–(ж) – изменение амплитуд несферичности (приведены только те гармоники, которые соответствуют четырем максимальным значениям их амплитуды): (д) – центрального пузырька кластера ($r_{cl k, 0}/d_0 = 0$), (е) – ближайших к нему пузырьков группы с $r_{cl k, 0}/d_0 = 1$, (ж) – периферийных пузырьков группы с $r_{cl k, 0}/d_0 = \sqrt{5}$ при $t_0 = t_{cl}$.

такие, которые возникают в результате взаимодействия между пузырьками. Поэтому центр одиночного пузырька в ходе колебаний остается неподвижным, а его форма сохраняется сферической.

Рис. 3 демонстрирует динамику пузырьков в кластере в ходе их отклика на возбуждение (1) при длительности импульса t_0 больше, равной и меньше t_{cl} . Амплитуда возбуждения здесь такая же, как и в случае одиночного пузырька на рис. 2. Вместе с особенностями изменения относительного давления в пузырьках рис. 3 иллюстрирует также пространственные перемещения пузырьков в кластере и их несферические деформации. Изменение давления приведено только для центрального пузырька кластера, поскольку именно в этом пузырьке давление принимает свое максимальное для кластера значение. Аналогично перемещения пузырьков и их деформации показаны только для длительности импульса $t_0 = t_{cl}$, при которой они равны своим максимальным по t_0 значениям или незначительно отличаются от них.

Как и в случае с одиночным пузырьком, наибольшее значение максимума амплитуды колебаний давления в центральном пузырьке кластера (рис. 3а–3в) достигается при воздействии с длительностью импульса $t_0 \approx t_{cl}$. По сравнению с одиночным пузырьком затухание колебаний давления в центральных пузырьках кластера при воздействии с t_0 в окрестности $t_0 = t_{cl}$ более медленное, чем у одиночных пузырьков при $t_0 = t_{sing}$, и имеет немонотонный характер. При этом со временем частота колебаний стремится к собственной частоте кластера, которая при каждом значении t_0 оказывается несколько отличной от f_{cl} в силу небольших перемещений пузырьков. В частности, из рис. 3г следует, что при $t_0 = t_{cl}$ все пузырьки кластера в ходе колебаний смещаются к его центру (за исключением центрального, который остается неподвижным в силу симметричного расположения окружающих пузырьков). В результате этого радиус кластера R_{cl} со временем несколько уменьшается, что и приводит к изменению его собственной частоты. Сопоставление рис. 3а–3в

с рис. 2 свидетельствует, что частота затухающих колебаний давления у пузырьков кластера заметно меньше, чем у одиночного пузырька, что согласуется с выражением (2), связывающим f_{cl} с f_{sing} . В ходе колебаний несферичность всех пузырьков сначала возрастает до некоторого максимального уровня, а затем постепенно убывает. При $t_0 = t_{cl}$ (рис. 3д–3ж) максимум амплитуды несферичности у всех пузырьков примерно одинаковый. При этом центральный пузырек деформируется преимущественно по четвертой гармонике (рис. 3д), периферийный – по второй (рис. 3ж), а пузырьки между центром и периферией – сразу по нескольким гармоникам (рис. 3е). Такая разница во многом обусловлена различием в скорости поступательного движения пузырьков: в центре кластера она равна нулю, а по мере удаления от него имеет тенденцию к росту.

Экстремальные давления в пузырьках. Рис. 4 иллюстрирует зависимости максимальных давлений в одиночном пузырьке и пузырьках кластера от длительности импульса возбуждения t_0 . В случае одиночного пузырька (рис. 4а) в окрестности $t_0 = t_{sing}$ имеется явно выраженная область, в которой максимальные давления в пузырьке оказываются заметно выше своих значений на периферии этой области. В данной (резонансной) области с ростом длительности импульса t_0 до $t_0 \approx t_{sing}$ величина нормированных максимальных давлений $p_{b\max}/p_{b0}$ монотонно и относительно плавно возрастает до около 1.7, а затем также монотонно, но несколько более резко убывает. Справа от этой основной резонансной области можно выделить также еще одну, меньшую по размерам, область в окрестности $t_0 \approx 3.7t_{sing}$ с небольшим, но заметным локальным увеличением максимума давления.

На рис. 4б видно, что указанные особенности зависимостей от t_0 максимальных давлений в одиночном пузырьке имеют место и для пузырьков кластера с учетом того, что роль t_{sing} играет здесь t_{cl} . Вместе с тем взаимодействие между пузырьками в кластере приводит к ряду отличий. В частности, в пределах резонансной области максимальные давления монотонно возрастают по мере приближения пузырьков к центру кластера. На периферии кластера максимальные давления в пузырьках меньше, чем в случае одиночного пузырька, тогда как в пузырьках центральной области кластера они, наоборот, больше. При возбуждении кластера с $t_0 = t_{cl}$ максимум давления в его центральном и периферийном пузырьках оказывается соответственно на 34% выше и на 6% ниже, чем в одиночном пузырьке при его возбуждении с $t_0 = t_{sing}$.

Влияние числа пузырьков в кластере, расстояния между пузырьками, амплитуды воздействия и структуры кластера. В настоящем разделе рассматривается влияние параметров кластера K и d_0 , амплитуды импульса воздействия p_a и структуры кла-

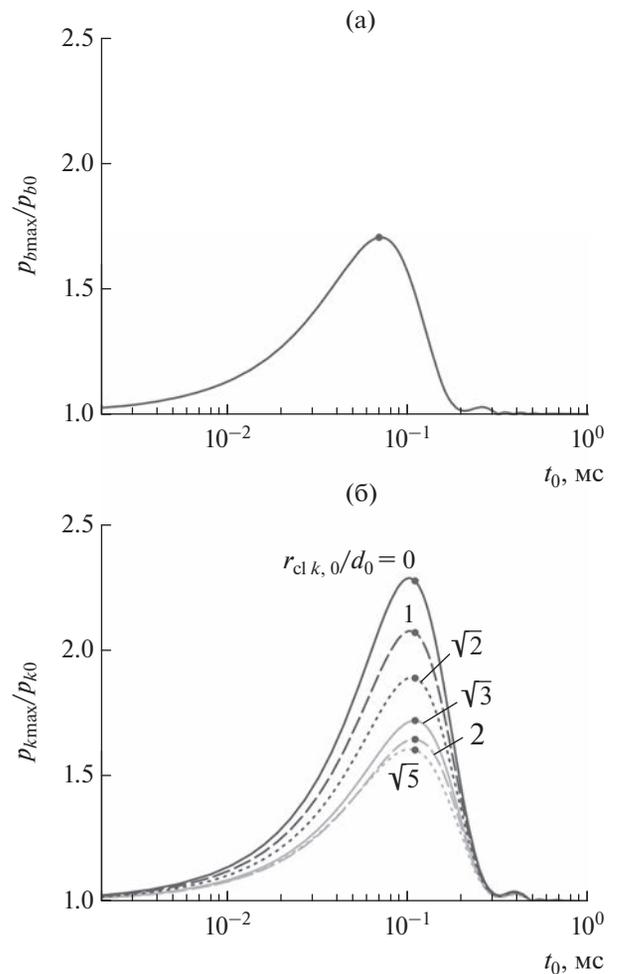


Рис. 4. Зависимости относительных максимальных давлений (а) в одиночном пузырьке и (б) пузырьках кластера ($d_0 = 20R_0$, $K = 57$) при $p_a = 0.4p_{L\min}$; точки – значения, соответствующие $t_0 = t_{sing} \approx 0.07$ мс и $t_0 = t_{cl} \approx 0.11$ мс.

стера на величину максимальных давлений в пузырьках при варьировании длительности импульса t_0 в окрестности $t_0 = t_{cl}$. При этом значения K , d_0 и p_a варьируются до тех пор, пока соответствующее воздействие с длительностью $t_0 = t_{cl}$ не нарушает условие малости несферических деформаций пузырьков. В качестве критерия малости принято неравенство $\epsilon_{nk}^2 < 0.1$.

На рис. 5 представлено изменение давления в центральном и ближайших к нему пузырьках кластера кубической структуры с $d_0 = 20R_0$, $K = 57$ при воздействии с длительностью импульса $t_0 = t_{cl}$ при довольно высокой амплитуде $p_a = 8p_{L\min}$. Деформации пузырьков не учитывались: расчет проводился по уравнениям (3), (4) с $a_{nk}^m = 0$. Видно, что в данном случае максимальное давление в центральном пузырьке примерно в 125 раз боль-

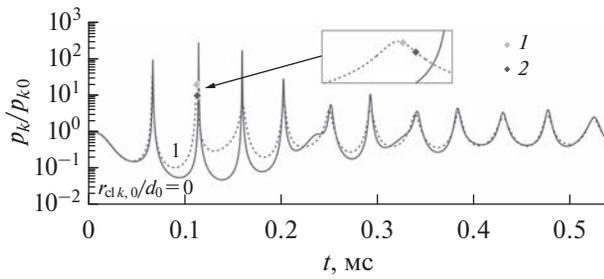
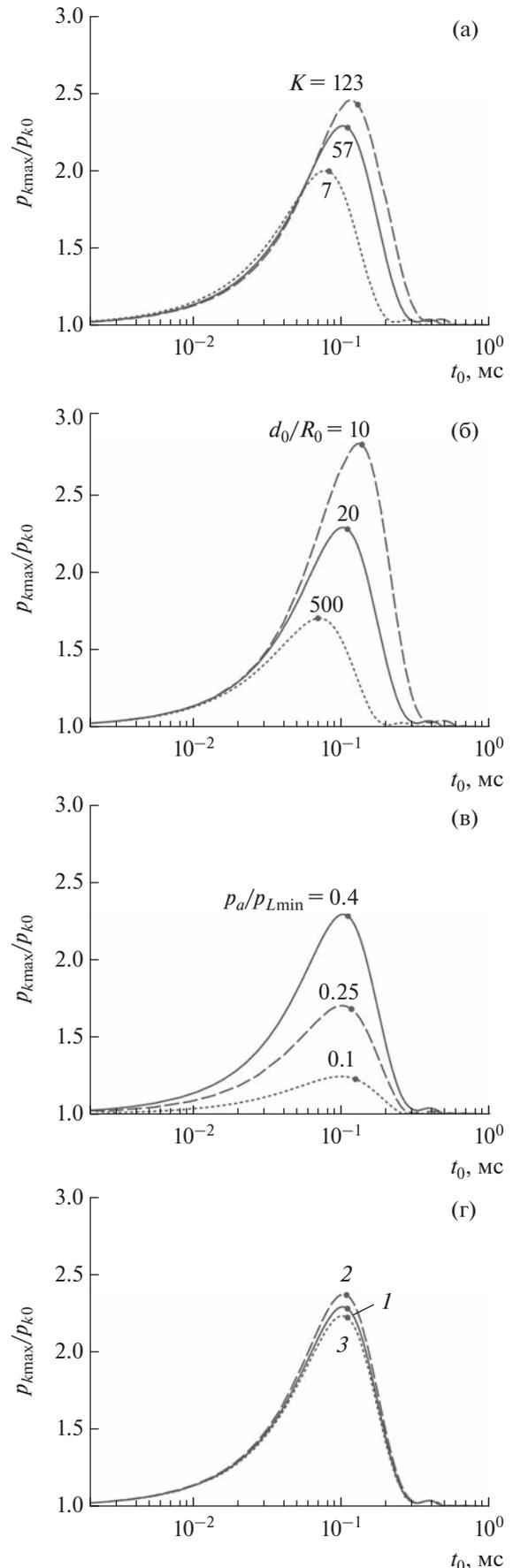


Рис. 5. Изменение давления в центральном и ближайших к нему пузырьках кластера при $d_0 = 20R_0$, $K = 57$, $t_0 = t_{cl} \approx 0.44$ мс, $p_a = 8p_{L\min}$ и моделировании без учета деформаций пузырьков; 1 – момент достижения предела малых деформаций пузырька ($\varepsilon_{nk}^2 = 0.1$), 2 – момент его разрушения ($\varepsilon_{nk}^2 = 1$) при моделировании с учетом деформаций пузырьков.

ше, чем соответствующий максимум на рис. 4 при $p_a = 0.4p_{L\min}$. Однако, если деформации пузырьков учитывать, то их величина у пузырьков, ближайших к центральному ($r_{cl,k,0}/d_0 = 1$), становится немалой вскоре после их второго коллапса. А через малый промежуток времени данные пузырьки разрушаются (момент разрушения определяется равенством $\varepsilon_{nk}^2 = 1$). Варианты, подобные приведенному на рис. 5, в настоящей работе не рассматриваются, поскольку максимальные давления в сильно несферических (а тем более в разрушенных) пузырьках могут сильно отличаться от тех, что можно получить при игнорировании несферичности пузырьков. Таким образом, принятое в настоящей работе допущение о малости несферических деформаций пузырьков кластера существенно сужает диапазоны рассматриваемых параметров кластера и воздействия на него.

Рис. 6 иллюстрирует изменение зависимостей максимальных давлений в центральных пузырьках кластера от длительности импульса t_0 в окрестности $t_0 = t_{cl}$ при варьировании K , d_0 и p_a и структуры кластера в рассматриваемых условиях. Во всех

Рис. 6. Зависимости максимальных давлений в центральных пузырьках кластеров при ряде значений: (а) – числа пузырьков в кластере K ($p_a = 0.4 p_{L\min}$, $d_0 = 20R_0$, кластер кубической структуры), (б) – расстояния между центрами пузырьков d_0 ($p_a = 0.4p_{L\min}$, $K = 57$, кластер кубической структуры), (в) – амплитуды возбуждения p_a ($d_0 = 20R_0$, $K = 57$, кластер кубической структуры), (г) – при трех различных структурах кластера ($p_a = 0.4p_{L\min}$, $K = 57$): 1 – пузырьки находятся в узлах равномерной кубической сетки, $d_0 = 20R_0$; 2 – в центре и вершинах пяти вложенных правильных многогранников, $d_{kj,0} \geq 20R_0$; 3 – распределены по объему случайным образом, $d_{kj,0} \geq 20R_0$; точки – значения, соответствующие $t_0 = t_{cl}$.



случаях варьирования этих параметров зависимости максимального давления от t_0 остаются качественно подобными тем, что приведены на рис. 4. Рис. 6 также свидетельствует, что с увеличением числа пузырьков в кластере наибольшие значения максимальных давлений возрастают, увеличивается ширина резонансной области. Аналогичные особенности имеют место как при уменьшении расстояния между пузырьками, так и при увеличении амплитуды воздействия.

Для оценки влияния структуры кластера результаты для кластера кубической структуры сравниваются с результатами для кластеров стохастической структуры и кластеров, состоящих из пузырьков, расположенных в центре и вершинах правильных многогранников. Стохастический кластер состоит из пузырьков со случайным начальным расположением при условии, что расстояние между центрами соседних пузырьков $d_{k,j,0} \geq 20R_0$. Кластер с пузырьками в центре и вершинах правильных многогранников состоит из 57 пузырьков, один из которых находится в центре кластера, а другие расположены на пяти концентрических сферических поверхностях, удаленных от центра кластера на расстояния $d_0, 1.59d_0, 2d_0, 2.3d_0, 2.36d_0$ соответственно. По мере удаления от центра кластера первыми размещаются 12 пузырьков, находящихся в вершинах икосаэдра, далее — 20 пузырьков в вершинах додекаэдра, 12 пузырьков в вершинах икосаэдра, 6 пузырьков в вершинах октаэдра и 6 пузырьков в вершинах октаэдра. Многогранники ориентированы так, что минимальное расстояние между центрами пузырьков, расположенных на соседних поверхностях, составляет $20R_0$. На рис. 6г видно, что при изменении структуры кластера с кубической на стохастическую или при переходе к кластеру со структурой, определяемой вложенными многогранниками, зависимости максимальных давлений в центральном пузырьке кластера от t_0 меняются незначительно. Рассматриваемое варьирование числа пузырьков в кластере, расстояния между пузырьками, амплитуды воздействия и структуры кластера приводит к повышению давления в пузырьках по отношению к его начальному значению не более чем в несколько раз (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния взаимодействия между пузырьками в сферическом кластере на величину достигаемых в них давлений в ходе отклика на однократное импульсное разрежение жидкости. Изучены зависимости этих давлений от характеристик кластера, параметров воздействия и структуры кластера. В отличие от известных работ, рассмотрение ограничивалось лишь теми вариантами, в которых все пузырьки кластера в ходе отклика сохранялись слабонесферическими. В рам-

ках принятой модели выполнение данного условия контролировалось естественным образом по результатам расчетов несферических деформаций пузырьков. Установлено следующее.

1. В отличие от одиночного пузырька, характеризующего динамику пузырьков без учета их взаимодействия, затухание колебаний давления в пузырьках кластера в ходе отклика является более медленным и немонотонным.

2. Как и в случае одиночного пузырька, при отклике кластера на возбуждение с длительностью в окрестности значений, равных периоду собственных колебаний кластера, имеется явно выраженная (резонансная) область, в которой максимальные давления в пузырьках оказываются заметно выше соответствующих значений на периферии этой области. В пределах данной области с ростом длительности импульса величина максимальных давлений сначала монотонно и относительно плавно возрастает, а затем также монотонно, но более резко убывает. В рамках данной области максимальные давления в пузырьках по мере их приближения к центру кластера монотонно возрастают. На периферии кластера они оказываются меньше, а в центральной области кластера больше, чем в случае одиночного пузырька.

3. При варьировании числа пузырьков в кластере, расстояния между пузырьками и амплитуды воздействия характер зависимостей максимальных давлений от длительности импульса не изменяется. При этом с увеличением числа пузырьков в кластере и амплитуды воздействия, а также при уменьшении расстояния между пузырьками максимальные давления в пузырьках и ширина резонансной области возрастают.

4. При изменении структуры кластера с кубической на стохастическую (по начальному положению пузырьков) или при переходе к кластеру из пузырьков, расположенных в центре и вершинах вложенных правильных многогранников, зависимости максимальных давлений в центральном пузырьке кластера от длительности импульса меняются не сильно.

5. В рассмотренных диапазонах варьирования числа пузырьков в кластере расстояния между пузырьками, амплитуды и длительности импульса воздействия, а также в рассмотренных вариантах структуры кластера максимальное повышение давления в пузырьках по отношению к его начальному значению не превышает нескольких раз.

6. К результатам, полученным при отсутствии контроля выхода за рамки принятого допущения о том, что пузырьки в кластере сохраняются сферическими (как это зачастую делается), следует относиться с осторожностью. В частности, полученные таким образом максимальные давления в пузырьках могут оказаться сильно завышенными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-11-00100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
2. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 2. М.: Наука, 1987. 360 с.
3. Кедринский В.К. Гидродинамика взрыва: эксперимент и модели. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 434 с.
4. Аганин А.А., Халитова Т.Ф. Деформация ударной волны при сильном сжатии несферических пузырьков // ТВТ. 2015. Т. 53. № 6. С. 923.
5. Нигматулин Р.И., Аганин А.А., Ильгамов М.А., Топорков Д.Ю. Экстремальная фокусировка энергии при ударном сжатии парового пузырька в углеводородных жидкостях // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 253.
6. Brennen C.E. Bubbly Cloud Dynamics and Cavitation. Invited Lecture at the Acoustical Society of America Meeting. June 2007. Salt Lake City, Utah, 2007.
7. Shimada M., Matsumoto Y., Kobayashi T. Dynamics of the Cloud Cavitation and Cavitation Erosion // Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, B-hen. 1999. V. 65. № 634. P. 1934.
8. Ma J., Chahine G.L., Hsiao C.-T. Spherical Bubble Dynamics in a Bubbly Medium Using an Euler–Lagrange Model // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 128. P. 64.
9. Doinikov A.A. Translational Motion of Two Interacting Bubbles in a Strong Acoustic Field // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 2. P. 026301.
10. Harkin A., Kaper T.J., Nadim A. Coupled Pulsation and Translation of Two Gas Bubbles in a Liquid // J. Fluid Mech. 2001. V. 445. P. 377.
11. Dear J.P., Field J.E. A Study of the Collapse of Arrays of Cavities // J. Fluid Mech. 1988. V. 190. P. 409.
12. Blake J.R., Robinson P.B., Shima A., Tomita Y. Interaction of Two Cavitation Bubbles with a Rigid Boundary // J. Fluid Mech. 1993. V. 255. P. 707.
13. Bremond N., Arora M., Ohl C.-D., Lohse D. Controlled Multibubble Surface Cavitation // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. № 22. P. 224501.
14. Kornfeld M., Suvorov L. On the Destructive Action of Cavitation // J. Appl. Phys. 1944. V. 15. P. 495.
15. Chahine G.L. Pressure Generated by a Bubble Cloud Collapse // Chem. Eng. Commun. 1984. V. 28. № 4–6. P. 355.
16. Matsumoto Y. Bubble and Bubble Cloud Dynamics // AIP Conf. Proc. 2000. V. 524. P. 65.
17. Nigmatulin R.I., Akhatov I.Sh., Topolnikov A.S., Bolotnova R.Kh., Vakhitova N.K., Lahey R.T. Jr., Tale-yarkhan R.P. Theory of Supercompression of Vapor Bubbles and Nanoscale Thermonuclear Fusion // Phys. Fluids. 2005. V. 17. № 10. P. 107106.
18. Нигматулин Р.И., Лэхи Р.Т., Талейархан Р.П., Вест К.Д., Блок Р.С. О термоядерных процессах в кавитирующих пузырьках // УФН. 2014. Т. 184. № 9. С. 947.
19. Wang Y.-C., Brennen C.E. Shock Wave Development in the Collapse of a Cloud of Bubbles // ASME Cavitation Multiphase Flow Forum. 1994. V. FED-194. P. 15.
20. Wang Y.-C., Brennen C.E. The Noise Generated by the Collapse of a Cloud of Cavitation Bubbles // ASME/JSME Symp. on Cavitation and Gas-Liquid Flow in Fluid Machinery and Devices. 1995. V. FED-226. P. 17.
21. Brennen C., Reisman G., Wang Y.-C. Shock Waves in Cloud Cavitation // 21st Symp. Naval Hydrodynamics. Washington, DC: National Acad. Press, 1997. P. 756.
22. Reisman G.E., Wang Y.-C., Brennen C.E. Observations of Shock Waves in Cloud Cavitation // J. Fluid Mech. 1998. V. 355. P. 255.
23. Wang Y.-C. Effects of Nuclei Size Distribution on the Dynamics of a Spherical Cloud of Cavitation Bubbles // J. Fluids Eng. 1999. V. 121. № 4. P. 881.
24. Yoshizawa S., Sugiyama K., Matsumoto Y. Acoustic Emission from Micro Bubbles in Ultrasound Field // CAV 2001: 4th Int. Symp. on Cavitation. Pasadena, CA, USA: California Institute of Technology, 2001. Sess. A2. 003.
25. Matsumoto Y., Yoshizawa S. Behaviour of a Bubble Cluster in an Ultrasound Field // Int. J. Numer. Methods Fluids. 2005. V. 47. № 6–7. P. 591.
26. Насибуллаева Э.Ш., Ахатов И.Ш. Исследование диффузионной устойчивости пузырьков в кластере // ПМТФ. 2007. Т. 48. № 4. С. 40.
27. Nasibullaeva E.S., Akhatov I.S. Bubble Cluster Dynamics in an Acoustic Field // JASA. 2013. V. 133. № 6. P. 3727.
28. Галимзянов М.Н. Волны давления в трубе, заполненной жидкостью при наличии в ней пузырьковой области в форме тора // Многофазные системы. 2021. Т. 16. № 3–4. С. 112.
29. Галимзянов М.Н., Гималтдинов И.К., Агишева У.О. О фокусировке волн давления в тороидальном пузырьковом кластере // Вестн. Башк. ун-та. 2022. Т. 27. № 2. С. 275.
30. Doinikov A.A. Mathematical Model for Collective Bubble Dynamics in Strong Ultrasound Fields // JASA. 2004. V. 116. № 2. P. 821.
31. Губайдуллин А.А., Губкин А.С. Особенности динамического поведения пузырьков в кластере, вызванные их гидродинамическим взаимодействием // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22. № 4. С. 471.
32. Aganin I.A., Davletshin A.I. Dynamics of Interacting Bubbles Located in the Center and Vertices of Regular Polyhedra // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1588. P. 012001.
33. Aganin I.A., Davletshin A.I. Dynamics of Gas Bubbles Inside a Ball-like Area at the Nodes of a Uniform Cubic Mesh under Sudden Liquid Pressure Rise // Lobachevskii J. Math. 2020. V. 41. № 7. P. 1148.
34. Tiwari A., Pantano C., Freund J.B. Growth-and-collapse Dynamics of Small Bubble Clusters Near a Wall // J. Fluid Mech. 2015. V. 775. P. 1.
35. Aganin A.A., Davletshin A.I. Equations of Interaction of Weakly Non-spherical Gas Bubbles in Liquid // Lobachevskii J. Math. 2018. V. 39. № 8. P. 1047.
36. Aganin I.A., Davletshin A.I. Dynamics of Gas Bubbles in a Cluster under their Pressure Rise // Lobachevskii J. Math. 2021. V. 42. P. 2082.
37. D'Agostino L., Brennen C.E. Linearized Dynamics of Spherical Bubble Clouds // J. Fluid Mech. 1989. V. 199. P. 155.
38. Ma J., Hsiao C.T., Chahine G.L. Numerical Study of Acoustically Driven Bubble Cloud Dynamics near a Rigid Wall // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 40. P. 944.

УДК 53.043

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ В СЛУЧАЙНОМ ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ

© 2023 г. И. В. Деревич*, А. К. Клочков

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, Россия***E-mail: DerevichIgor@bmsu.ru*

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 22.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Предложена модель теплового взрыва одиночной частицы с экзотермической химической реакцией в турбулентном поле температуры среды. Скорость химической реакции представлена модифицированным законом Аррениуса, учитывающим изменение внутренней структуры материала частицы. Флуктуации температуры моделируются случайным процессом Гаусса. Исследование проведено в рамках подходов Лагранжа и Эйлера. В подходе Лагранжа на основе решения системы стохастических обыкновенных дифференциальных уравнений рассчитаны случайные флуктуации температуры среды и ансамбля частиц. На основе результатов численного моделирования ансамбля смоделирована динамика эмпирической функции плотности вероятности распределения случайной температуры частиц. В подходе Эйлера выведено нестационарное замкнутое уравнение для функции плотности вероятности случайных температур частиц, которое численно проинтегрировано с помощью оригинальной консервативной разностной схемы. Результаты расчетов по обоим подходам удовлетворительно согласуются между собой. Показано, что случайное поле температуры среды качественно меняет динамику возникновения теплового взрыва. В случайном поле температуры тепловой взрыв может произойти при условии, когда в детерминированном случае система абсолютно стабильна.

DOI: 10.31857/S0040364423010039

ВВЕДЕНИЕ

Воспламенение облака тепловыделяющих частиц, взвешенных в турбулентном неизотермическом потоке газа, реализуется во многих технических приложениях и может приводить к техногенным катастрофам (см., например, [1–3]). В связи с актуальностью вопросов пожарной безопасности развиваются теоретические работы по анализу динамики теплового взрыва в запыленной атмосфере [4–6]. Отмечаются статистический характер процесса воспламенения [7] и роль коллективных эффектов, связанных с кластеризацией частиц [8, 9]. Моделирование коллективных тепловых и гидродинамических эффектов при воспламенении дисперсной примеси в турбулентном неизотермическом потоке газа требует изучения потери тепловой стабильности одиночных тепловыделяющих частиц. В настоящее время сформировалась детерминированная теория теплового взрыва. Литература по данной теории обширна, и здесь отметим только некоторые направления исследований. Они связаны с изучением процесса диффузии тепла в условиях однородного тепловыделения в объеме материала [10–12], учетом расхода реагентов [13, 14] и выгоранием материала в ходе химического превраще-

ния [15]. Привлекаются также перспективные методы вариационного анализа [16].

Практический интерес представляет изучение влияния случайных факторов на поведение систем взрывного типа, когда существует предельный уровень параметров системы, малое превышение которого приводит к потере стабильности. В этой ситуации случайные флуктуации внешних параметров, действующие на динамическую систему, могут принципиально изменить характер ее поведения [17–20]. Вследствие экспоненциальной зависимости скорости химической реакции от температуры флуктуации температуры оказывают существенное влияние на границу теплового взрыва [21–23].

Существуют два принципиально различных подхода для изучения влияния флуктуаций температуры среды на динамику температуры частиц. Подход Лагранжа основан на численном решении системы стохастических обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ), описывающих случайные флуктуации температуры среды и частиц. Популяционный метод Монте-Карло для генерации случайных величин не используется, так как его затруднительно встроить в динамические уравнения. Отметим, что подход Лагранжа,

использующий СОДУ для моделирования однофазной турбулентности, был впервые предложен в работе [24]. Прямое численное моделирование случайной температуры газа и частиц основано на современных алгоритмах численного решения систем СОДУ. Подход Лагранжа является аналогом прямого численного эксперимента и представляет детальную динамику случайной температуры частиц. На основе статистической обработки ансамбля из сотен случайных траекторий температуры частиц методами математической статистики строится эмпирическая функция плотности распределения (ФПР), которая обобщает результаты прямого численного моделирования. Для реализации подхода Лагранжа требуется существенная затрата компьютерных ресурсов.

Значительная экономия процессорного времени достигается в подходе Эйлера, основанного на современных методах теории случайных процессов и прикладного функционального анализа. Адекватным является использование аналитической ФПР, которая содержит всю информацию о случайной системе. В работе получено замкнутое уравнение для ФПР случайной температуры частиц. Для решения уравнения для ФПР разработана оригинальная консервативная численная схема. Сопоставление результатов динамики изменения эмпирической ФПР и численных решений уравнения для функции распределения вероятности иллюстрирует корректность подходов Лагранжа и Эйлера для описания процесса потери тепловой устойчивости в дисперсных системах.

В работе представлены результаты исследования влияния турбулентных флуктуаций температуры газа на тепловой взрыв одиночных частиц с экзотермической химической реакцией. Актуальная температура газа складывается из постоянной осредненной компоненты и флуктуаций. Флуктуации температуры газа являются структурированным случайным процессом (цветной шум) с характерным временем затухания автокорреляционной функции на траектории частиц (интегральный временной масштаб). Использование приближения δ -коррелированного случайного процесса (белый шум), представляющего флуктуации температуры газа [22, 23], является в этом случае некорректным. Частицы обмениваются теплом с окружающей средой в результате теплоотдачи. Степень вовлечения частиц в скоростные и тепловые флуктуации несущей среды определяется как временами их динамической и тепловой релаксации, так и интегральным временным масштабом [25, 26]. Как и во многих моделях горения и термического разложения дисперсных материалов (см., например, [1–3, 5–7, 10–16, 21–24, 27, 28]), в данной работе ограничимся упрощенной химической кинетикой.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассматривается сферическая частица, в объеме которой равномерно распределен источник тепла, выделяющегося в результате экзотермической химической реакции. Диффузионным сопротивлением газообразных реагентов в объеме частиц пренебрегаем. Уравнение для температуры в объеме частицы в сферически симметричном приближении имеет вид

$$\rho_p c_p \frac{\partial \Theta_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_p r^2 \frac{\partial \Theta_p}{\partial r} \right) + \rho_p Q A \left[1 + \left(\frac{R^0 \Theta_p}{E'} \right)^n \right]^{-1} \exp \left(-\frac{E}{R^0 \Theta_p} \right). \quad (1)$$

Здесь ρ_p , c_p , λ_p – плотность, теплоемкость и теплопроводность материала частицы; Q – тепловой эффект реакции; E , E' – энергии активации химических превращений; A – предэкспоненциальный множитель; R^0 – универсальная газовая постоянная; Θ_p – температура частицы; n – показатель степени.

Множитель перед формулой Аррениуса учитывает изменение структуры материала частицы в ходе химического превращения, например выгорание [15, 22, 23].

Граничное условие описывает теплообмен частицы с окружающей средой:

$$-\lambda_p \frac{\partial \Theta_p(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=d_p/2} = \alpha_p \left\{ \Theta_p(r, t) \Big|_{r=d_p/2} - \Theta_g(t) \right\}. \quad (2)$$

Здесь d_p – диаметр частицы, α_p – коэффициент теплоотдачи, Θ_g – актуальная температура среды.

Задано начальное распределение температуры внутри частицы $\Theta_p(r, t) \Big|_{t=0} = \Theta_p^{(0)}(r)$.

Температура среды на траектории частицы является суммой осредненной компоненты и флуктуаций

$$\Theta_g(t) = \langle \Theta_g \rangle + \theta_g(t), \quad \langle \theta_g(t) \rangle = 0,$$

где угловыми скобками обозначен результат осреднения по ансамблю случайных реализаций; $\langle \Theta_g \rangle$ – осредненная температура среды; $\theta_g(t)$ – флуктуации температуры среды, являющиеся стационарным случайным процессом.

Параметры турбулентности на траектории частицы считаются известными. Корреляция флуктуаций температуры среды на траектории частицы определяется как

$$\langle \theta_g(t') \theta_g(t'') \rangle = \langle \theta_g^2 \rangle \Psi_\Theta(t'' - t'). \quad (3)$$

В (3) $\Psi_{\Theta}(t)$ – автокорреляционная функция; $\langle \theta_g^2 \rangle$ – дисперсия флуктуаций температуры; t', t'' – два произвольных момента времени.

Интегральный временной масштаб флуктуаций температуры среды равен

$$T_{\Theta} = \int_0^{\infty} \Psi_{\Theta}(t) dt.$$

Представляем уравнение (1) и граничное условие (2) в безразмерном виде. В качестве масштаба температуры используется температура $\Theta_c = E/R^{\circ}$, тогда безразмерная температура частицы равна

$$\Theta_p^* = \frac{\Theta_p - \langle \Theta_g \rangle}{\langle \Theta_g \rangle} \frac{\Theta_c}{\langle \Theta_g \rangle} = E^* \frac{\Theta_p - \langle \Theta_g \rangle}{\langle \Theta_g \rangle}, \quad (4)$$

где $E^* = E/(R^{\circ} \langle \Theta_g \rangle)$ – безразмерная энергия активации.

В качестве масштаба времени используется характерное время адиабатического разогрева частицы. Перепишем уравнение (1) в упрощенном виде

$$\frac{d\Theta_p}{dt} = \frac{QA}{c_p} \exp\left(-\frac{E}{R^{\circ}\Theta_p}\right).$$

Переходя к безразмерным переменным, получаем масштаб времени адиабатического разогрева

$$\frac{d\Theta_p^*}{dt^*} = \exp\left(-\frac{\Theta_p^*}{1 + \Theta_p^*/E^*}\right),$$

где $t^* = t/\tau_{ad}$ – безразмерное время; $\tau_{ad} = \frac{c_p \langle \Theta_g \rangle}{QA E^*} \exp(E^*)$ – время адиабатического разогрева.

В безразмерных переменных уравнение (1) и граничное условие (2) принимают вид

$$\frac{\partial \Theta_p^*}{\partial t^*} = \chi_p^* \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^{*2} \frac{\partial \Theta_p^*}{\partial r^*} \right) + \left\{ 1 + \left[\frac{C_E}{E^*} \left(1 + \frac{\Theta_p^*}{E^*} \right) \right]^n \right\}^{-1} \exp\left(-\frac{\Theta_p^*}{1 + \Theta_p^*/E^*}\right), \quad (5)$$

$$\left. -\frac{\partial \Theta_p^*}{\partial r^*} \right|_{r^*=1} = \alpha_p^* \left(\Theta_p^* \Big|_{r^*=1} - \theta_g^* \right). \quad (6)$$

Здесь $\chi_p^* = \tau_{ad}/\tau_{\chi}$ – отношение характерного времени адиабатического разогрева к характерному времени диффузии тепла, $\tau_{\chi} = (d_p/2)^2/\chi_p$; $\chi_p = \lambda_p/(c_p \rho_p)$ – коэффициент температуропро-

водности; $r^* = 2r/d_p$ – безразмерная координата;

$\alpha_p^* = \alpha_p d_p / 2\lambda_p$ – безразмерный коэффициент теплоотдачи; $\theta_g^*(t^*) = \theta_g(t) E^* / \langle \Theta_g \rangle$ – безразмерные флуктуации температуры среды; $C_E = E/E'$.

В безразмерном виде корреляция флуктуаций температуры среды представляется как

$$\langle \theta_g^*(t^{*'}) \theta_g^*(t^{*''}) \rangle = \langle \theta_g^{*2} \rangle \Psi_{\Theta}(t^{*''} - t^{*'}),$$

где $\langle \theta_g^{*2} \rangle = (E^* / \langle \Theta_g \rangle)^2 \langle \theta_g^2 \rangle$ – безразмерная дисперсия флуктуаций температуры.

Интегрируя уравнение для температуры частицы (5) по ее объему с учетом граничного условия (6), запишем уравнение для среднемассовой температуры

$$\frac{d\Theta_p^*(t^*)}{dt^*} = \frac{1}{\tau_{\Theta}^*} \left(\theta_g^*(t^*) - \Theta_p^*(t^*) \right) + \left\{ 1 + \left[\frac{C_E}{E^*} \left(1 + \frac{\Theta_p^*}{E^*} \right) \right]^n \right\}^{-1} \exp\left(-\frac{\Theta_p^*(t^*)}{1 + \Theta_p^*(t^*)/E^*}\right). \quad (7)$$

Здесь $\tau_{\Theta}^* = \tau_{\Theta}/\tau_{ad}$ – безразмерное время тепловой релаксации частиц; $\tau_{\Theta} = m_p c_p / (\alpha_p S_p)$ – время тепловой релаксации частицы; m_p, S_p – масса и площадь поверхности частицы.

Стохастическое обыкновенное дифференциальное уравнение для флуктуаций температуры среды в безразмерном виде записывается как

$$\frac{d\theta_g^*(t^*)}{dt^*} = \frac{1}{T_{\Theta}^*} \left(\zeta_{\Theta}^*(t^*) - \theta_g^*(t^*) \right). \quad (8)$$

Здесь $T_{\Theta}^* = T_{\Theta}/\tau_{ad}$ – безразмерный интегральный временной масштаб флуктуаций температуры среды на траектории частицы; $\zeta_{\Theta}^*(t^*)$ – источник флуктуаций температуры среды – δ -коррелированный во времени случайный процесс Гаусса, который генерирует компьютер (белый шум):

$$\langle \zeta_{\Theta}^*(t^{*'}) \zeta_{\Theta}^*(t^{*''}) \rangle = 2 \langle \zeta_{\Theta}^{*2} \rangle \tau_{\Theta}^* \delta(t^{*''} - t^{*'}),$$

где $\langle \zeta_{\Theta}^{*2} \rangle$ – дисперсия источника флуктуаций, τ_{Θ}^* – безразмерный временной микромасштаб ($\tau_{\Theta}^* \ll T_{\Theta}^*$), $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака.

СОДУ для флуктуаций температуры (8) в канонической форме записывается как

$$\theta_g^*(t^* + \Delta t^*) = -\frac{\Delta t^*}{T_{\Theta}^*} \theta_g^*(t^*) + \frac{1}{T_{\Theta}^*} \sqrt{2 \langle \zeta_{\Theta}^{*2} \rangle \tau_{\Theta}^* \Delta W^*}.$$

Здесь ΔW^* – приращение процесса Винера.

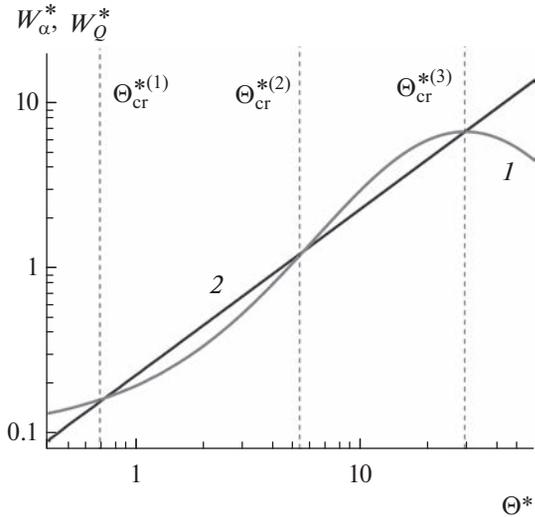


Рис. 1. Тепловые мощности теплоотдачи (1) и тепловыделения (2) в частице и стационарные температуры $\Theta_{cr}^{*(1)}$, $\Theta_{cr}^{*(2)}$, $\Theta_{cr}^{*(3)}$.

Система уравнений (7) и (8) интегрируется численно на основе современных методов с использованием модернизированных алгоритмов Рунге–Кутты [28, 29]. Автокорреляционная функция флуктуаций температуры среды (8) имеет вид [30]

$$\Psi_{\Theta}(t^*) = \exp(-t^*/T_{\Theta}^*). \quad (9)$$

Экспоненциальный вид автокорреляционной функции турбулентных флуктуаций температуры газа на траектории инерционных частиц подтверждается данными прямого численного моделирования в двухфазных потоках [31].

ПРИМЕРЫ ЧИСЛЕННЫХ ЭСПЕРИМЕНТОВ

Результаты численных экспериментов приводятся для наиболее интересного случая существования трех стационарных температур уравнения (7) [23, 32]. Стационарные значения температуры частицы находятся из условия равенства мощности, отводимой от частицы в результате теплоотдачи, и мощности, выделяемой в объеме частицы в ходе экзотермической химической реакции:

$$-W_{\alpha}^*(\Theta_p^{*st}) + W_Q(\Theta_p^{*st}) = 0.$$

Здесь мощности теплоотдачи и тепловыделения в результате экзотермической химической реакции равны

$$W_{\alpha}^*(\Theta^*) = \frac{1}{\tau_{\Theta}^*} \Theta^*, \quad W_Q^*(\Theta^*) = \left\{ 1 + \left[\frac{C_E}{E^*} \left(1 + \frac{\Theta_p^*}{E^*} \right) \right]^n \right\}^{-1} \exp\left(\frac{\Theta^*}{1 + \Theta^*/E^*} \right). \quad (10)$$

На рис. 1 показаны мощности тепловыделения и теплоотдачи и стационарные температуры $\Theta_{cr}^{*(1)}$, $\Theta_{cr}^{*(2)}$, $\Theta_{cr}^{*(3)}$. В качестве примера отметим, что подобная диаграмма соответствует термическому разложению частиц взрывчатого вещества размером $d_p = 100$ мкм при температуре среды $\langle \Theta_g \rangle = 800$ К (энергия активации $E \approx 70$ кДж/моль, тепловой эффект реакции $Q \approx 50$ кДж/моль) [33].

В этом случае стационарные температуры составляют $\Theta_{cr}^{*(1)} \approx 879$, $\Theta_{cr}^{*(2)} \approx 1160$, $\Theta_{cr}^{*(3)} \approx 2660$ К.

Время адиабатического нагрева $\tau_{ad} \approx 2 \times 10^{-2}$ с. Времена тепловой релаксации частиц и интегральный временной масштаб флуктуаций температуры среды в безразмерных переменных соот-

ветственно $\tau_{\Theta}^* = 4$, $T_{\Theta}^* = 4$.

Опишем процедуру исследования корней на устойчивость, в результате которой возникает ряд параметров, использующихся в дальнейшем при выводе замкнутого уравнения для ФПР температуры частиц. Возмущение стационарной температуры задается как

$$\Theta_p^*(t) = \Theta_p^{*st} + \delta\Theta^*(t).$$

В результате подстановки возмущенной температуры в уравнение баланса тепла (7) и линеаризации получаем уравнение

$$\frac{d\delta\Theta^*}{dt} = - \left[\frac{1}{\tau_{\Theta}^*} - \frac{1}{\tau_Q^*(\Theta_p^{*st})} \right] \delta\Theta^*, \quad \delta\Theta^*(0) = \delta\Theta_0^*.$$

Здесь характерное время роста температуры частиц за счет экзотермической химической реакции равно

$$\tau_Q^*(\Theta_p^{*st}) = \left[\frac{dW_Q^*(\Theta^*)}{d\Theta^*} \Big|_{\Theta^*=\Theta_p^{*st}} \right]^{-1}.$$

Рост начального возмущения стационарной температуры во времени описывается выражением

$$\delta\Theta^*(t^*) = \exp[-\gamma^*(\Theta_p^{*st})t^*] \delta\Theta_0^*, \quad \gamma^*(\Theta_p^{*st}) = \frac{1}{\tau_{\Theta}^*} - \frac{1}{\tau_Q^*(\Theta_p^{*st})}.$$

Условие теплового взрыва (экспоненциального роста температуры во времени) имеет вид

$$\gamma^*(\Theta_p^{*st}) = \frac{1}{\tau_\Theta^*} - \frac{1}{\tau_Q^*(\Theta_p^{*st})} < 0.$$

Тепловой взрыв происходит, когда время роста температуры за счет химической реакции становится меньше времени тепловой релаксации частиц $\tau_Q^*(\Theta_p^{*st}) < \tau_\Theta^*$. Анализ показывает, что стационарные значения $\Theta_{cr}^{*(1)}$, $\Theta_{cr}^{*(3)}$ устойчивы. Второй корень $\Theta_{cr}^{*(2)}$ является точкой бифуркации: бесконечно малое превышение корня приводит к росту температуры частицы, в то время как бесконечно малое уменьшение температуры по отношению ко второму корню понижает ее температуру до значения $\Theta_{cr}^{*(1)}$. Представленные выводы согласуются с классической диаграммой Н.Н. Семенова [23, 32].

На рис. 2 показаны результаты прямого численного моделирования температуры частиц в турбулентном поле температуры среды (t_{max}^* — безразмерное максимальное время моделирования). Расчеты проведены для размеров частиц и теплофизических параметров терморазлагающегося вещества, как для рис. 1. Безразмерная дисперсия флуктуаций температуры газа равна $\langle \theta_g^{*2} \rangle = 2$, что составляет уровень турбулентных флуктуаций температуры среды $\sqrt{\langle \theta_g^{*2} \rangle} / \langle \Theta_g \rangle \approx 0.12$. Такой относительно большой уровень флуктуаций температуры несущего газа выбран с целью сокращения результатов прямого численного моделирования.

Видно, что флуктуации температуры среды могут качественно изменить динамику температуры частиц. Даже если начальная температура частиц существенно ниже критического значения $\Theta_{cr}^{*(2)}$, при превышении которого наступает тепловой взрыв, то флуктуации температуры среды обязательно приведут к ситуации, когда взрыв произойдет. Это является следствием двух факторов. Во-первых, случайный процесс с ненулевой вероятностью всегда выйдет за любой назначенный уровень. Во-вторых, вследствие сильной экспоненциальной зависимости скорости химической реакции от температуры наблюдается “дрейф” температуры частиц к критическому уровню. Данный эффект проиллюстрирован ниже на замкнутом уравнении для ФПР случайной температуры частиц.

Для построения эмпирической ФПР рассчитываются случайные траектории ансамбля частиц (здесь 201 частица). В выбранные моменты времени по актуальным значениям температуры методами математической статистики строится эм-

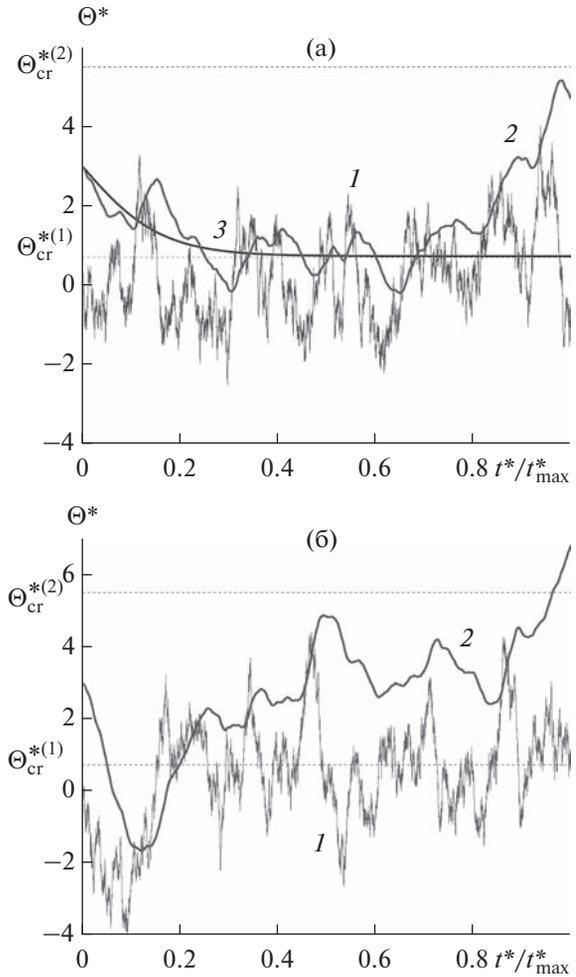


Рис. 2. Примеры траекторий температуры частиц в случайном поле температуры среды без теплового взрыва (а) и с тепловым взрывом (б): 1 — флуктуации температуры среды, 2 — флуктуации температуры частиц, 3 — температура частиц в детерминированном случае.

пирическая ФПР, которая дает представление о динамике изменения осредненных параметров дисперсной фазы.

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ФПР ТЕМПЕРАТУРЫ ЧАСТИЦ

Функция плотности вероятности распределения случайной температуры частиц содержит всю информацию о системе. Для вывода замкнутого уравнения для ФПР используется техника, основанная на аксиоматической теории случайных процессов, развитая в работах академика А.Н. Колмогорова [34]. Аналогично [19] вводится индикаторная функция, “вырезающая” случайную температуру частиц в фазовом пространстве

$$\varphi(\Theta^*, t^*) = \delta(\Theta^* - \Theta_p^*(t^*)).$$

В результате дифференцирования индикаторной функции записываем

$$\frac{\partial}{\partial t^*} \varphi(\Theta^*, t^*) + \frac{\partial}{\partial \Theta^*} \left\{ \frac{d\Theta_p^*(t^*)}{dt^*} \varphi(\Theta^*, t^*) \right\} = 0.$$

Подставляем в последнее равенство уравнение для температуры частиц (7) и учитываем “выкалывающее” свойство δ -функции Дирака

$$\begin{aligned} \varphi(\Theta^*, t^*) F(\Theta_p^*(t^*)) &= \\ &= \delta(\Theta^* - \Theta_p^*(t^*)) F(\Theta_p^*(t^*)) = \\ &= \delta(\Theta^* - \Theta_p^*(t^*)) F(\Theta^*) = \varphi(\Theta^*, t^*) F(\Theta^*), \end{aligned}$$

где $F(\Theta^*)$ – произвольная функция.

В результате получаем замкнутое уравнение Лиувилля

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(\Theta^*, t^*)}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial \Theta^*} \left\{ \frac{1}{\tau_\Theta^*} (\theta_g^*(t^*) - \Theta^*) + \right. \\ \left. + \left\{ 1 + \left[\frac{C_E}{E^*} \left(1 + \frac{\Theta_p^*}{E^*} \right) \right]^n \right\}^{-1} \exp\left(\frac{\Theta^*}{1 + \Theta^*/E^*} \right) \right\} \times \\ \times \varphi(\Theta^*, t^*) \Big\} = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Осреднение индикаторной функции по ансамблю реализаций приводит к ФПР температуры частиц

$$\Phi(\Theta^*, t^*) = \langle \varphi(\Theta^*, t^*) \rangle = \langle \delta(\Theta^* - \Theta_p^*(t^*)) \rangle.$$

Для ФПР выполняется условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\Theta^*, t^*) d\Theta^* = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta(\Theta^* - \Theta_p^*(t^*)) \rangle d\Theta = 1. \quad (12)$$

Безразмерная температура частиц, как видно из формулы (4), может быть отрицательной. Среднеквадратичное значение флуктуаций температуры существенно ниже, чем осредненное значение температуры, поэтому в интеграле формулы (12) выставлены бесконечные пределы.

Незамкнутое уравнение для ФПР температуры частиц следует из уравнения Лиувилля (11):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t^*} \Phi(\Theta^*, t^*) + \frac{\partial}{\partial \Theta^*} \left\{ -\frac{1}{\tau_\Theta^*} \Theta^* + \right. \\ \left. \left\{ 1 + \left[\frac{C_E}{E^*} \left(1 + \frac{\Theta_p^*}{E^*} \right) \right]^n \right\}^{-1} \exp\left(\frac{\Theta^*}{1 + \Theta^*/E^*} \right) \right\} \\ \times \Phi(\Theta^*, t^*) \Big\} = -\frac{1}{\tau_\Theta^*} \frac{\partial}{\partial \Theta^*} \langle \theta_g(t^*) \varphi(\Theta^*, t^*) \rangle. \end{aligned}$$

Корреляция в правой части уравнения раскрывается с помощью формулы Фурутсу–Новикова [19]

$$\begin{aligned} \langle \theta_g^*(t^*) \varphi(\Theta^*, t^*) \rangle = \\ = \langle \theta_g^{*2} \rangle \int_0^{t^*} \Psi_\Theta(t^* - t^*) \left\langle \frac{\delta \varphi(\Theta^*, t^*)}{\delta \theta_g^*(t^*)} \right\rangle dt^*. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь функциональная производная индикаторной функции равна

$$\frac{\delta \varphi(\Theta^*, t^*)}{\delta \theta_g^*(t^*)} = -\frac{\partial}{\partial \Theta^*} \delta(\Theta^* - \Theta_p^*(t^*)) \frac{\delta \Theta_p^*(t^*)}{\delta \theta_g^*(t^*)}. \quad (14)$$

Для расчета функциональной производной случайной температуры частиц записывается уравнение (7) с учетом формулы (10) в интегральном виде

$$\begin{aligned} \Theta_p^*(t^*) = \frac{1}{\tau_\Theta^*} \int_0^{t^*} \exp\left(-\frac{t^* - s^*}{\tau_\Theta^*} \right) \theta_g(s^*) ds^* + \\ + \int_0^{t^*} \exp\left(-\frac{t^* - s^*}{\tau_\Theta^*} \right) W_Q(\Theta_p^*(s^*)) ds^*. \end{aligned}$$

Применяя оператор функционального дифференцирования и используя равенство $\delta \theta_g^*(s^*) / \delta \theta_g^*(t^*) = \delta(s^* - t^*)$, получаем интегральное уравнение для функциональной производной

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Theta_p^*(t^*)}{\delta \theta_g^*(t^*)} = \frac{1}{\tau_\Theta^*} \exp\left(-\frac{t^* - t^*}{\tau_\Theta^*} \right) + \\ + \int_{t^*}^{t^*} \exp\left(-\frac{t^* - s}{\tau_\Theta^*} \right) \frac{dW_Q(\Theta^*)}{d\Theta^*} \Big|_{\Theta^* = \Theta_p^*(s^*)} \frac{\delta \Theta_p(s^*)}{\delta \theta_g^*(t^*)} ds^*. \end{aligned}$$

Нижний предел интеграла выставляется из условия физической причинности. Переходим к дифференциальной форме уравнения для функциональной производной

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta \Theta_p^*(t^*)}{\delta \theta_g^*(t^*)} = -\left(\frac{1}{\tau_\Theta^*} - \frac{1}{\tau_\Theta^* (\Theta_p^*(t^*))} \right) \frac{\delta \Theta_p^*(t^*)}{\delta \theta_g^*(t^*)}. \quad (15)$$

Начальное условие имеет вид

$$\left. \frac{\delta \Theta_p^*(t^*)}{\delta \theta_g^*(t^{*'})} \right|_{t^* \rightarrow t^{*'}} = \frac{1}{\tau_\Theta^*}.$$

С учетом данного начального условия для уравнения (15) получаем выражение для функциональной производной

$$\frac{\delta \Theta_p^*(t^*)}{\delta \theta_g^*(t^{*'})} = \frac{1}{\tau_\Theta^*} \exp \left\{ - \int_{t^{*'}}^{t^*} \gamma^*(\Theta_p^*(s^*)) ds^* \right\}. \quad (16)$$

Отметим, что до сих пор при вычислении функциональной производной не было сделано ни одного упрощающего предположения. На основе “теоремы о среднем” записываем оценку интеграла в (16) как

$$\frac{\delta \Theta_p^*(t^*)}{\delta \theta_g^*(t^{*'})} \approx \frac{1}{\tau_\Theta^*} \exp \left\{ - \gamma^*(\Theta_p^*(t^*)) (t^* - t^{*'}) \right\}.$$

В выражении для функциональной производной появляются время роста температуры за счет экзотермической химической реакции $\tau_Q^*(\Theta^*)$ и показатель экспоненты $\gamma^*(\Theta^*)$, аналогичные соответствующим величинам при исследовании устойчивости стационарных температур.

В результате подстановки выражения для функциональной производной случайной температуры (16) в выражения (13) и (14) приходим к замкнутой форме уравнения для ФПР

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\Theta^*, t^*)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \Theta^*} \left[\left(- \frac{1}{\tau_\Theta^*} \Theta^* + W_Q(\Theta^*) \right) \times \right. \\ \left. \times \Phi(\Theta^*, t^*) \right] = \frac{\langle \theta_g^{*2} \rangle}{\tau_\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta^*} \times \\ \times \left[f_\Theta(\Theta^*, t^*) \frac{\partial \Phi(\Theta^*, t^*)}{\partial \Theta^*} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь $f_\Theta(\Theta^*)$ – функция отклика температуры частиц на флуктуации температуры среды

$$f_\Theta(\Theta^*, t^*) = \frac{1}{\tau_\Theta^*} \int_0^{t^*} \Psi_\Theta(t^{*'}) \exp[-\gamma^*(\Theta^*) t^{*'}] dt^{*'}.$$

Начальное ФПР имеет вид

$$\Phi(\Theta^*, t^*) \Big|_{t^*=0} = \Phi_0(\Theta^*).$$

В уравнении (17) первое слагаемое в левой части описывает нестационарное изменение ФПР, второе слагаемое представляет дрейф в фазовом пространстве, вызванный теплоотдачей частиц и тепловым эффектом экзотермической реакции. Правая часть уравнения (17) описывает диффузию ФПР в пространстве температур. В результате диффузии в фазовом пространстве к устойчивым стационарным значениям температуры

функция распределения пересечет критический уровень температур и произойдет тепловой взрыв.

Для автокорреляционной функции флуктуаций температуры среды в виде (9) получаем функцию отклика

$$\begin{aligned} f_\Theta(\Theta^*, t^*) = \left\{ 1 + \frac{\tau_\Theta^*}{T_\Theta^*} - \frac{\tau_\Theta^*}{\tau_Q^*(\Theta^*)} \right\}^{-1} \times \\ \times \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{t^*}{\tau_\Theta^*} \left(1 + \frac{\tau_\Theta^*}{T_\Theta^*} - \frac{\tau_\Theta^*}{\tau_Q^*(\Theta^*)} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Функция $f_\Theta(\Theta^*, t^*)$ представляет реакцию температуры частиц на случайные колебания температуры среды. Для медленной химической реакции ($\tau_\Theta^* \ll \tau_Q^*(\Theta^*)$) функция отклика при $t^* \gg \tau_\Theta^*$ зависит только от временных масштабов тепловой инерции частиц и интегрального временного масштаба флуктуаций скорости среды

$$f_\Theta(\Theta^*, t^*) \approx \left(1 + \left(\tau_\Theta^* / T_\Theta^* \right) \right)^{-1}.$$

Для интенсивного тепловыделения, когда знаменатель в выражении (18) стремится к нулю, наблюдается монотонный рост коэффициента диффузии вероятности в фазовом пространстве

$$f_\Theta(\Theta^*, t^*) \approx t^* / \tau_\Theta^*.$$

Для частиц с малой тепловой инерцией ($\tau_\Theta^* \ll (T_\Theta^*, \tau_Q^*)$) функция отклика $f_\Theta(\Theta^*, t^*) \rightarrow 1$ и интенсивность флуктуаций температуры частиц и газа совпадают.

Для частиц с большой тепловой инерцией ($\tau_\Theta^* \gg (T_\Theta^*, \tau_Q^*)$) влияние тепловых флуктуаций температуры среды нивелируется $f_\Theta(\Theta^*, t^*) \rightarrow 0$.

На рис. 3 представлена функция отклика в различные моменты времени в зависимости от температуры частиц. При низких температурах, когда вклад энерговыделения в частицах мал, функция отклика зависит только от тепловой инерции частиц и всегда меньше единицы. С ростом температуры выше температуры начала теплового взрыва вклад случайных колебаний скорости химической реакции в интенсивность флуктуаций температуры частиц увеличивается, и функция отклика может стать выше единицы.

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ФПР

Выше на основе анализа случайных температур ансамбля частиц описан метод прямого численного моделирования эмпирической ФПР. В этом разделе представлена оригинальная методика численного интегрирования замкнутого уравнения для ФПР случайной температуры частиц (17).

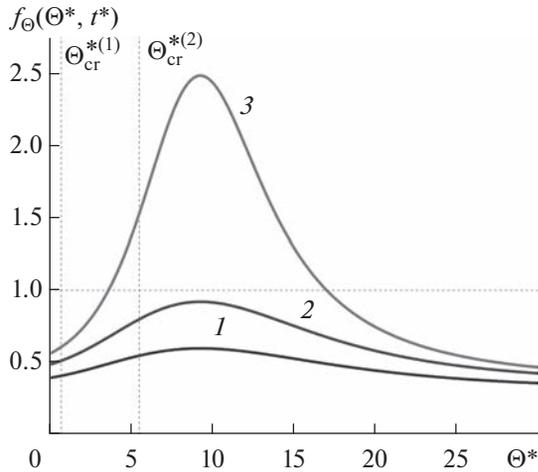


Рис. 3. Пример функции отклика для $\tau_{\Theta}^* = 4$, $T_{\Theta}^* = 4$:
 1 – $t^* = 3$, 2 – $t^* = 5$, 3 – $t^* = 30$.

Уравнение для ФПР (17) переписываем в дивергентном виде

$$\frac{\partial \Phi(\Theta^*, t^*)}{\partial t^*} + \frac{\partial J(\Theta^*, t^*)}{\partial \Theta^*} = 0. \quad (19)$$

Здесь поток в фазовом пространстве равен

$$J(\Theta^*, t^*) = U(\Theta^*, t^*)\Phi(\Theta^*, t^*) - D(\Theta^*, t^*)\frac{\partial \Phi(\Theta^*, t^*)}{\partial \Theta^*}.$$

Скорость дрейфа и коэффициент диффузии в пространстве температур определяются как

$$U(\Theta^*, t^*) = -\frac{1}{\tau_{\Theta}^*}\Theta^* + W_{\Theta}(\Theta^*),$$

$$D(\Theta, t) = \frac{1}{\tau_{\Theta}^*}f_{\Theta}(\Theta, t)\langle \theta_g^2 \rangle.$$

Из условия нормировки ФПР (12) получаем

$$\int_{\Theta_{\min}^*}^{\Theta_{\max}^*} \left\{ \frac{\partial \Phi(\Theta^*, t^*)}{\partial t^*} + \frac{\partial J(\Theta^*, t^*)}{\partial \Theta^*} \right\} d\Theta^* = 0.$$

Здесь Θ_{\min}^* , Θ_{\max}^* – характерные граничные значения температур локализации ФПР. Из условия нормировки следует

$$J(\Theta_{\min}^*, t^*) = J(\Theta_{\max}^*, t^*) = 0.$$

Координаты узлов сетки равны

$$\Theta_i^*, \quad i = 1 \dots N, \quad \Theta_1^* = \Theta_{\min}^*,$$

$$\Theta_N^* = \Theta_{\max}^*, \quad \Theta_{i+1/2}^* = (\Theta_{i+1}^* + \Theta_i^*)/2.$$

Решение уравнения для ФПР ищем путем численного интегрирования системы ОДУ для значений ФПР в узлах сетки $\Phi_i^*(t^*) = \Phi(\Theta_i^*, t^*)$. ФПР в

промежутке $\Theta_i^* \leq \Theta^* \leq \Theta_{i+1}^*$ аппроксимируем линейной функцией

$$\Phi^* = \Phi_i^* + (\Phi_{i+1}^* - \Phi_i^*) \frac{\Theta^* - \Theta_i^*}{\Theta_{i+1}^* - \Theta_i^*}.$$

С целью получения консервативной разностной схемы во внутренних узлах $2 \leq i \leq N - 1$ уравнение баланса (19) интегрируется в промежутке

$$\Theta^* \in [\Theta_{i-1/2}^*, \Theta_{i+1/2}^*]:$$

$$\int_{\Theta_{i-1/2}^*}^{\Theta_{i+1/2}^*} \left\{ \frac{\partial \Phi(\Theta^*, t^*)}{\partial t^*} + \frac{\partial J(\Theta^*, t^*)}{\partial \Theta^*} \right\} d\Theta^* = 0.$$

При записи разностной схемы в конечных точках температурного интервала Θ_1^* и Θ_N^* вычисляются следующие интегралы:

$$\int_{\Theta_1^*}^{\Theta_{3/2}^*} \left\{ \frac{\partial \Phi(\Theta^*, t^*)}{\partial t^*} + \frac{\partial J(\Theta^*, t^*)}{\partial \Theta^*} \right\} d\Theta^* = 0,$$

$$\int_{\Theta_{N-1}^*}^{\Theta_N^*} \left\{ \frac{\partial \Phi(\Theta^*, t^*)}{\partial t^*} + \frac{\partial J(\Theta^*, t^*)}{\partial \Theta^*} \right\} d\Theta^* = 0.$$

В результате получается система ОДУ для значений ФПР в узлах сетки

$$\frac{d\Phi_1^*}{dt^*} = -\frac{U_{3/2}^*\Phi_{3/2}^*}{\Theta_{3/2}^* - \Theta_1^*} + \frac{1}{\Theta_{3/2}^* - \Theta_1^*} D_{3/2}^* \frac{\Phi_2^* - \Phi_1^*}{\Theta_2^* - \Theta_1^*};$$

$$\frac{d\Phi_i^*}{dt^*} = -\frac{U_{i+1/2}^*\Phi_{i+1/2}^* - U_{i-1/2}^*\Phi_{i-1/2}^*}{\Theta_{i+1/2}^* - \Theta_{i-1/2}^*} + \frac{1}{\Theta_{i+1/2}^* - \Theta_{i-1/2}^*} \times$$

$$\times \left(D_{i+1/2}^* \frac{\Phi_{i+1}^* - \Phi_i^*}{\Theta_{i+1}^* - \Theta_i^*} - D_{i-1/2}^* \frac{\Phi_i^* - \Phi_{i-1}^*}{\Theta_i^* - \Theta_{i-1}^*} \right), \quad (20)$$

$$2 \leq i \leq N - 1;$$

$$\frac{d\Phi_N^*}{dt^*} = \frac{U_{N-1/2}^*\Phi_{N-1/2}^*}{\Theta_N^* - \Theta_{N-1/2}^*} - \frac{1}{\Theta_N^* - \Theta_{N-1/2}^*} \times$$

$$\times D_{N-1/2}^* \frac{\Phi_N^* - \Phi_{N-1}^*}{\Theta_N^* - \Theta_{N-1}^*}.$$

Значения функций в полцелых координатах аппроксимируются как

$$\Phi_{i+1/2}^* = (\Phi_{i+1}^* + \Phi_i^*)/2, \quad U_{i+1/2}^* = (U_{i+1}^* + U_i^*)/2,$$

$$D_{i+1/2}^* = (D_{i+1}^* + D_i^*)/2.$$

Система уравнений (20) интегрируется численно с помощью библиотечной программы решения жестких ОДУ в среде MATLAB.

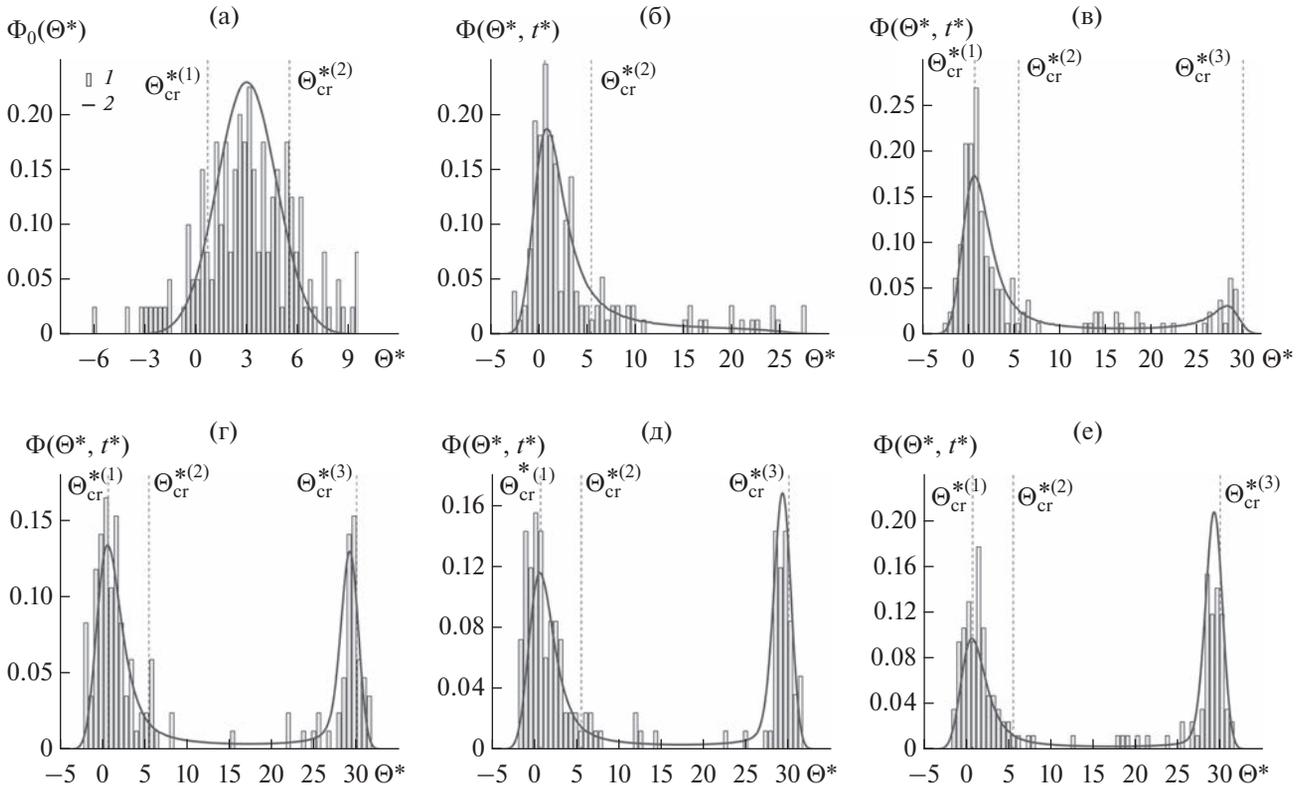


Рис. 4. Результаты расчета динамики изменения ФПР случайной температуры частиц: 1 – эмпирическая ФПР, 2 – решение замкнутого уравнения для ФПР; (а) – $t^* = 0$, (б) – 15, (в) – 37, (г) – 60, (д) – 80, (е) – 100.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Приведем примеры расчетов динамики изменения эмпирической ФПР и плотности вероятности, полученной в результате решения замкнутого уравнения (17). В расчетах безразмерное время тепловой релаксации частиц $\tau_{\Theta}^* = 4$, интегральный временной масштаб флуктуаций температуры среды $T_{\Theta}^* = 4$.

Начальная ФПР выбрана таким образом, чтобы основная масса частиц имела начальную температуру ниже критического значения $\Theta_{cr}^{*(2)}$ (рис. 4а). С течением времени появляется доля частиц, температура которых существенно выше критического значения $\Theta_{cr}^{*(2)}$ (рис. 4б, 4в). Следствием флуктуаций температуры среды является тепловой взрыв, приводящий к отчетливой бимодальной структуре ФПР (рис. 4г–4е). Результаты расчетов ФПР на основе прямого численного моделирования и расчетов плотности вероятности на основе решения замкнутого уравнения для ФПР удовлетворительно согласуются. Случайные значения температуры частиц могут превышать треть стационарное значение $\Theta_{cr}^{*(3)}$. Это объясняется положительной обратной связью флуктуаций тем-

пературы среды и частиц. Флуктуации температуры среды вызывают флуктуации температуры частиц, которые приводят к случайным колебаниям скорости химической реакции. В свою очередь колебания скорости химической реакции увеличивают дисперсию флуктуаций температуры частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние флуктуаций температуры среды на границу тепловой стабильности частиц с экзотермической химической реакцией. В рамках подхода Лагранжа на основе решения системы СОДУ представлены примеры случайных траекторий температуры частиц, приводящих к тепловому взрыву. Показано, что флуктуации температуры среды приводят к тепловому взрыву, даже если в детерминированном случае тепловое состояние частиц стабильно. На основе осреднения по ансамблю случайных температур иллюстрируется динамика эмпирической ФПР температуры частиц.

Методом функционального дифференцирования выведено замкнутое уравнение для ФПР случайной температуры частиц. Предложен оригинальный метод интегрирования уравнения для ФПР на основе консервативной разностной схемы.

Представлены результаты численного исследования теплового взрыва для существования трех

стационарных температур на диаграмме Н.Н. Семенова. Результаты моделирования динамики эмпирической функции распределения и ФПР, рассчитанной разностным методом на основе решения замкнутого уравнения, удовлетворительно согласуются между собой. Равновесная ФПР имеет бимодальную структуру с максимумами в области низкой стационарной температуры и температуры, соответствующей режиму высокотемпературного реагирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-01061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schneider H., Proust Ch.* Determination of Turbulent Burning Velocities of Dust Air Mixtures with the Open Tube Method // *J. Loss Prevent. Proc. Ind.* 2007. V. 20. № 4–6. P. 470.
2. *Hadi K., Ichimura R., Hashimoto N., Fujita O.* Spherical Turbulent Flame Propagation of Pulverized Coal Particle Clouds in an O₂/N₂ Atmosphere // *Proc. Combust. Inst.* 2019. V. 37. № 3. P. 2935.
3. *Scheid M., Geißler A., Krause U.* Experiments on the Influence of Pre-ignition Turbulence on Vented Gas and Dust Explosions // *J. Loss Prevent. Proc. Ind.* 2006. V. 19. № 2–3. P. 194.
4. *Smirnov N.N., Nikitin V.F., Legros J.C.* Ignition and Combustion of Turbulized Dust–Air Mixtures // *Combust. Flame.* 2000. V. 123. № 1–2. P. 46.
5. *Eckhoff R.K.* Understanding Dust Explosions. The Role of Powder Science and Technology // *J. Loss Prevent. Proc. Ind.* 2009. V. 22. № 1. P. 105.
6. *El-Sayed S.A.* Self-Ignition of Dust Cloud in a Hot Gas // *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 2018. V. 40. № 6. 285.
7. *Esclapez L., Collin-Bastiani F., Riber E., Cuenot B.* A Statistical Model to Predict Ignition Probability // *Combust. Flame.* 2021. V. 225. P. 180.
8. *Eaton J.K., Fessler J.R.* Preferential Concentration of Particles by Turbulence // *Int. J. Multiphase Flow.* 1994. V. 20. Suppl. P. 169.
9. *Вараксин А.Ю.* Кластеризация частиц в турбулентных и вихревых двухфазных потоках // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 5. С. 777.
10. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
11. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
12. *Gray B.F., Sherrington M.E.* Explosive Systems with Reactant Consumption. I. Critical Conditions // *Combust. Flame.* 1972. V. 19. № 3. P. 435.
13. *Gorelov G.N., Sobolev V.A.* Mathematical Modeling of Critical Phenomena in Thermal Explosion Theory // *Combust. Flame* 1991. V. 87. № 2. P. 203.
14. *Shouman A.R., El-Sayed S.* Accounting for Reactant Consumption in the Thermal Explosion Problem. Part I: Mathematical Foundation // *Combust. Flame.* 1992. V. 88. № 3–4. P. 321.
15. *Filimonov V.Yu.* Features of Self-Heating for Homogeneous Exothermic Reactions // *Combust. Sci. Technol.* 2014. V. 186. № 2. P. 173.
16. *Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н., Савельева И.Ю.* Вариационная форма модели теплового взрыва в твердом теле с зависящей от температуры теплопроводностью // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 2. С. 235.
17. *Van Kampen N.G.* Stochastic Processes in Physics and Chemistry. North-Holland, Amsterdam: Elsevier, 1984. 465 p.
18. *Gardiner C.W.* Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry, and the Natural Sciences. Berlin–Heidelberg: Springer, 1985. 443 p.
19. *Klyatskin V.I.* Stochastic Equations Through the Eye of the Physicist. Oxford: Elsevier Science, 2005. 556 p.
20. *Хорстхемке В., Лефевр Р.* Индуцированные шумом переходы: теория и применение в физике, химии и биологии. М.: Мир, 1987. 400 с.
21. *Warnatz J., Maas U., Dibble R.W.* Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. 4th ed. Berlin–Heidelberg: Springer, 2001. 378 p.
22. *Федотов С.П., Третьяков М.В.* Стационарные режимы гетерогенной химической реакции при наличии внешних шумов // *Хим. физика.* 1988. Т. 7. № 11. С. 1533.
23. *Федотов С.П., Третьяков М.В.* О стохастическом воспламенении частицы // *Хим. физика.* 1991. Т. 10. № 2. С. 238.
24. *Pope S.B.* PDF Methods for Turbulent Reactive Flows // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1985. V. 11. № 2. P. 119.
25. *Вараксин А.Ю.* К выбору инерционности частиц, используемых для оптической диагностики высокоскоростных газовых потоков // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 3. С. 411.
26. *Derevich I.V.* Influence of Internal Turbulent Structure on Intensity of Velocity and Temperature Fluctuations of Particles // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2001. V. 44. № 23. P. 4505.
27. *Мержанов А.Г., Руманов Э.Н.* Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике // *УФН.* 1987. Т. 151. № 4. С. 553.
28. *Burrage K., Burrage P.M.* High Strong Order Explicit Runge–Kutta Methods for Stochastic Ordinary Differential Equations // *Appl. Numer. Math.* 1996. V. 22. № 1–3. P. 81.
29. *Debrabant K., Rößler A.* Classification of Stochastic Runge–Kutta Methods for the Weak Approximation of Stochastic Differential Equations // *Math. Comput. Simulation.* 2008. V. 77. № 4. P. 408.
30. *Деревич И.В., Клочков А.К.* Флуктуации скорости частицы в вязком газе со случайной скоростью в виде суммы двух коррелированных цветных шумов // *Матем. и матем. моделирование.* 2020. № 1. С. 33.
31. *Wetchagarun S., Riley J.J.* Dispersion and Temperature Statistics of Inertial Particles in Isotropic Turbulence // *Phys. Fluids.* 2010. V. 22. № 6. 063301.
32. *Семёнов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН, 1954. 350 с.
33. *Князев А.Г., Дюкарев Е.А.* О режимах твердофазного разложения одиночных кристаллов инициирующих взрывчатых веществ // *Физ. мезомеханика.* 2000. Т. 3. № 3. С. 97.
34. *Kolmogoroff A.* Über die analytischen Methoden in der Wahrscheinlichkeitsrechnung // *Math. Ann.* 1931. Bd. 104. S. 415.

УДК 536.2.02

О ЗАДАЧЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА В ПЛОСКОСЛОИСТОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. А. Б. Петрин*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

**E-mail: a_petrin@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.07.2021 г.

После доработки 23.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Исследуется задача теплопроводности для точечного нестационарного источника тепла, расположенного внутри или снаружи плоскостной среды. Находится решение для гармонического источника тепла, а затем решение для произвольной временной зависимости точечного тепловыделения. Гармоническое решение задачи для произвольных плоскостных сред получено в виде одномерного интеграла.

DOI: 10.31857/S0040364423010106

ВВЕДЕНИЕ

Во многих современных технических приложениях возникает необходимость анализа нестационарной теплопроводности в плоскостных структурах [1–8]. В задачах теплопроводности в слоистых средах используется матричный метод [9–12], который, как правило, применяется для решения двумерных задач. Подобные матричные методы успешно применяются к задачам излучения и распространения электромагнитных полей в плоскостных средах [13]. В работах [14–16] предложен оригинальный вариант строгой электромагнитной теории излучения элементарного диполя, расположенного на границе или внутри плоскостной структуры, являющегося развитием работ [17, 18]. В частности, в [14–16] продемонстрировано применение метода аналитического упрощения решения, имеющего потенциально важное общетеоретическое значение. Обобщение данного метода для случая произвольного количества пленок в плоскостной структуре [19] позволило привести формулы для излучаемых полей к одномерным интегралам, что существенно упростило анализ задач и ускорило численные расчеты. В данном исследовании методы работ [14–16, 19] применяются сначала к нахождению трехмерного решения задачи теплопроводности от точечного гармонического источника тепла в плоскостных средах, а затем задача обобщается на случай точечного источника с произвольным временным изменением тепловыделения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА, РАСПОЛОЖЕННОГО ВНУТРИ ПЛОСКОСЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Рассмотрим задачу нахождения поля температуры от точечного источника тепла, расположенного внутри плоскостной структуры, которая состоит из нескольких пленок и из окружающей слоистую структуру двух полупространств. Предполагается, что материалы, из которых состоят слои плоскостной структуры, являются однородными и изотропными, с постоянными характеристиками, такими как плотность, удельная теплоемкость при постоянном давлении и коэффициент теплопроводности. Для определенности сначала считается, что источник расположен в одной из пленок. Затем задача обобщается на случай, когда источник расположен на их границе или в одном из полупространств.

Суть метода исследования задачи состоит в следующем. В каждом слое выполняется уравнение теплопроводности с постоянными коэффициентами. Это уравнение линейное. На каждой границе слоя должны выполняться условия непрерывности температуры и нормального к границе потока тепла при переходе через границу. В силу линейности уравнения, можно разложить объемную плотность мощности тепловыделения нестационарного источника тепла на гармонические слагаемые по Фурье (на гармонические источники). Для каждого гармонического источника можно найти гармоническое решение уравнения теплопроводности. Тогда, в силу линейности уравнения и граничных условий, решение для исходного не-

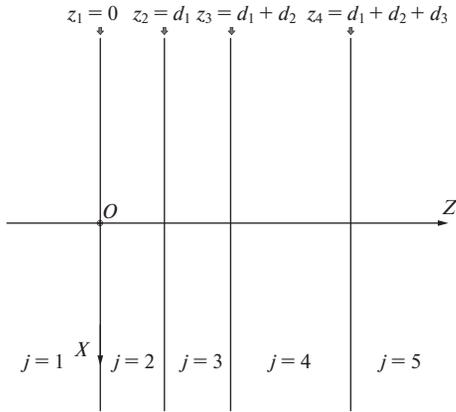


Рис. 1. Геометрия плоскостной структуры, состоящей из трех пленок.

стационарного источника есть сумма (интеграл) всех гармонических решений [20, главы 23–25].

Пусть общее число пленок равно N_f , толщина m -й пленки равна d_m и полная толщина слоистой структуры $d_{tot} = \sum_{m=1}^{N_f} d_m$. Общее число границ пленок $N = N_f + 1$. Области пространства пронумерованы как $j = 1, \dots, (N + 1)$ (на рис. 1 показана для примера задача с $N = 4$ и $N_f = 3$). Предполагается, что пленки имеют плотность, удельную теплоемкость при постоянном давлении и коэффициент теплопроводности ρ_j, c_j, κ_j , а перед и за слоистой структурой находятся однородные полупространства с параметрами ρ_1, c_1, κ_1 и $\rho_{N+1}, c_{N+1}, \kappa_{N+1}$. Также через z_j обозначены координаты N границ пленок по оси Z : $z_1 = 0, z_j = \sum_{m=1}^{j-1} d_m$ при $j = 2, \dots, N$.

Нестационарное уравнение теплопроводности в области с номером j можно записать через поле температуры в этой области T_j в виде

$$\rho_j c_j \frac{\partial T_j}{\partial t} - \kappa_j \Delta T_j = \rho_h, \quad (1)$$

где ρ_h – объемная плотность мощности тепловыделения точечного источника, Δ – оператор Лапласа. На границах области должны выполняться граничные условия – условия непрерывности температуры и нормального к границе потока тепла:

на левой границе $z = z_{j-1}$

$$T_j(x, y, z_{j-1}, t) = T_{j-1}(x, y, z_{j-1}, t),$$

$$-\kappa_j \frac{\partial T_j}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_{j-1},t)} = -\kappa_{j-1} \frac{\partial T_{j-1}}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_{j-1},t)},$$

на правой границе $z = z_j$

$$T_j(x, y, z_j, t) = T_{j+1}(x, y, z_j, t),$$

$$-\kappa_j \frac{\partial T_j}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_j,t)} = -\kappa_{j+1} \frac{\partial T_{j+1}}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_j,t)}.$$

Разложим функции $\rho_h(t)$ и $T_j(t)$ по Фурье

$$\rho_h(t) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{h,\omega}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega,$$

$$T_j(t) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} T_{j,\omega}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega,$$

где $\rho_{h,\omega}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_h(t) e^{i\omega t} dt, T_{j,\omega}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} T_j(t) \times e^{i\omega t} dt$. Тогда уравнение (1) можно записать для каждой гармоники в виде

$$i\omega \rho_j c_j T_{j,\omega} + \kappa_j \Delta T_{j,\omega} = -\rho_{h,\omega}. \quad (2)$$

Причем граничные условия для каждой гармоники имеют вид

на левой границе $z = z_{j-1}$

$$T_{j,\omega}(x, y, z_{j-1}) = T_{j-1,\omega}(x, y, z_{j-1}),$$

$$-\kappa_j \frac{\partial T_{j,\omega}}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_{j-1})} = -\kappa_{j-1} \frac{\partial T_{j-1,\omega}}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_{j-1})},$$

на правой границе $z = z_j$

$$T_{j,\omega}(x, y, z_j) = T_{j+1,\omega}(x, y, z_j),$$

$$-\kappa_j \frac{\partial T_{j,\omega}}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_j)} = -\kappa_{j+1} \frac{\partial T_{j+1,\omega}}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_j)}.$$

Решая уравнение (2) в каждой области с учетом граничных условий, находим поле температур $T_{j,\omega}(x, y, z)$ во всех областях, а затем $T_j(x, y, z, t)$ с помощью обратного преобразования Фурье.

ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В СЛОЕ, СВОБОДНОМ ОТ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛА

Рассмотрим сначала следующую вспомогательную задачу. Пусть в области с номером j нет источников тепла между границами z_{j-1} и z_j (рис. 2).

Представим поле температур в гармонической задаче $T_{j,\omega}$ в виде фурье-разложения

$$T_{j,\omega}(x, y, z) = (2\pi)^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta e^{i\xi x + i\eta y} \hat{T}_{j,\omega}(\xi, \eta, z).$$

Тогда в рассматриваемой области уравнение (2) можно записать в виде

$$\frac{d^2 \hat{T}_{j,\omega}}{dz^2} - \gamma_j^2 \hat{T}_{j,\omega} = 0, \quad (3)$$

где $\gamma_j = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 - i\omega(\rho_j c_j / \kappa_j)}$.

Уравнения (3) при фиксированных значениях ξ и η есть обыкновенные дифференциальные уравнения относительно переменной z . Задача состоит в нахождении из уравнений (3) функции $\hat{T}_{j,\omega}$ в рассматриваемой области.

Линейно независимые решения уравнений (3) можно записать в виде

$$T_{j,\omega}^{\pm}(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{j,\omega}^{\pm}(\xi, \eta) \times e^{\mp\gamma_j z} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta. \quad (4)$$

Общее решение уравнений (3) в области $[z_{j-1}, z_j]$ имеет вид

$$\hat{T}_{j,\omega}(\xi, \eta, z) = \hat{T}_{j,\omega}^+ e^{-\gamma_j(z-z_{j-1})} + \hat{T}_{j,\omega}^- e^{\gamma_j(z-z_j)},$$

и тогда

$$T_{j,\omega}(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{j,\omega}^+ e^{-\gamma_j(z-z_{j-1})} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta + \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{j,\omega}^- e^{\gamma_j(z-z_j)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta, \quad (5)$$

где $\hat{T}_{j,\omega}^+$ и $\hat{T}_{j,\omega}^-$ – функции только от ξ и η .

Отметим особо следующую принципиально важную идею: общее решение уравнения (3), состоящее из линейной комбинации решений (4), должно быть записано таким образом, чтобы существовали обратные преобразования Фурье. Поэтому форма записи общего решения для поля в слое (5) не случайна, она выделяет физически верное решение. Первое слагаемое справа в формуле (5) представляет собой поле от источников, находящихся слева от левой границы слоя. При этом поле будет уменьшаться при удалении вправо (при удалении от источников слева от слоя). Второе слагаемое представляет собой поле от источников, находящихся справа от правой границы слоя (внутри слоя источников нет по условию). Это поле будет уменьшаться при удалении влево (при удалении от источников справа от слоя).

Из (5) находим фурье-образ температурного поля $\hat{T}_{j,\omega}$ и нормальной компоненты теплового потока $\hat{h}_{j,\omega} = -\kappa_j \nabla \hat{T}_{j,\omega}$ на границах области j :

$$\left(\begin{matrix} \hat{T}_{j,\omega} \\ \hat{h}_{j,\omega,z} \end{matrix} \right)_{z=z_{j-1}} = \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_j d_{j-1}} \\ \kappa_j \gamma_j & -\kappa_j \gamma_j e^{-\gamma_j d_{j-1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{j,\omega}^+ \\ \hat{T}_{j,\omega}^- \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$\left(\begin{matrix} \hat{T}_{j,\omega} \\ \hat{h}_{j,\omega,z} \end{matrix} \right)_{z=z_j} = \begin{pmatrix} e^{-\gamma_j d_{j-1}} & 1 \\ \kappa_j \gamma_j e^{-\gamma_j d_{j-1}} & -\kappa_j \gamma_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{j,\omega}^+ \\ \hat{T}_{j,\omega}^- \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $d_{j-1} = z_j - z_{j-1}$.

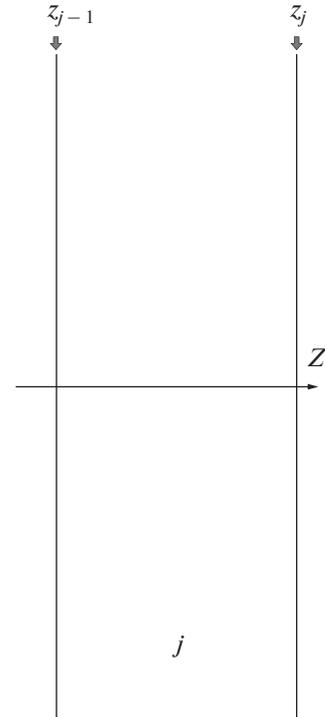


Рис. 2. Пленка с номером j , расположенная между границами z_{j-1} и z_j .

Вводя вектор-столбец температур $\hat{\mathcal{T}}_j = (\hat{T}_{j,\omega}^+; \hat{T}_{j,\omega}^-)^T$, который по формуле (5) однозначно определяет гармоническое поле температур $T_{j,\omega}(x, y, z)$ и его фурье-образ $\hat{T}_{j,\omega}(\xi, \eta, z)$ в области j , запишем выражения (6) и (7) в матричном виде

$$\left(\begin{matrix} \hat{T}_{j,\omega} \\ \hat{h}_{j,\omega,z} \end{matrix} \right)_{z=z_{j-1}} = \mathbf{L}_j \times \hat{\mathcal{T}}_j, \quad (8)$$

$$\left(\begin{matrix} \hat{T}_{j,\omega} \\ \hat{h}_{j,\omega,z} \end{matrix} \right)_{z=z_j} = \mathbf{R}_j \times \hat{\mathcal{T}}_j, \quad (9)$$

где матрицы \mathbf{L}_j и \mathbf{R}_j имеют вид

$$\mathbf{L}_j = \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_j d_{j-1}} \\ \kappa_j \gamma_j & -\kappa_j \gamma_j e^{-\gamma_j d_{j-1}} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_j = \begin{pmatrix} e^{-\gamma_j d_{j-1}} & 1 \\ \kappa_j \gamma_j e^{-\gamma_j d_{j-1}} & -\kappa_j \gamma_j \end{pmatrix}. \quad (10)$$

ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЕ, СВОБОДНОЙ ОТ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛА

Рассмотрим теперь многослойную структуру, внутри которой нет источников тепла. На границе

$z = z_j$ между областями с номерами j и $j + 1$ непрерывность на границе температурных полей и нормальных компонент векторов плотности потока тепла ($h_{j,\omega,z} = -\kappa_j \partial T_{j,\omega} / \partial z$ и $h_{j+1,\omega,z} = -\kappa_{j+1} \partial T_{j+1,\omega} / \partial z$) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} T_{j,\omega} \Big|_{(x,y,z_j)} - T_{j+1,\omega} \Big|_{(x,y,z_j)} &= 0, \\ \kappa_j \frac{\partial T_{j,\omega}}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_j)} - \kappa_{j+1} \frac{\partial T_{j+1,\omega}}{\partial z} \Big|_{(x,y,z_j)} &= 0, \end{aligned}$$

где поле температур $T_{j+1,\omega}$ в области $j + 1$ выражается формулой (5), в которой произведена замена индексов $j \rightarrow j + 1$. Так как рассматриваемые уравнения теплопроводности – линейные, то граничные условия должны выполняться для каждого члена фурье-разложения, т.е. граничные условия выполняются для фурье-образов соответствующих величин:

$$\hat{T}_{j,\omega} \Big|_{(\xi,\eta,z_j)} - \hat{T}_{j+1,\omega} \Big|_{(\xi,\eta,z_j)} = 0, \quad (11)$$

$$\hat{h}_{j,\omega,z} \Big|_{(\xi,\eta,z_j)} - \hat{h}_{j+1,\omega,z} \Big|_{(\xi,\eta,z_j)} = 0. \quad (12)$$

Записывая граничные условия (11), (12) с помощью выражений (8) и (9), получим матричное уравнение на границе $z = z_j$:

$$\mathbf{R}_j \times \hat{\mathcal{T}}_j = \mathbf{L}_{j+1} \times \hat{\mathcal{T}}_{j+1}, \quad (13)$$

где $d_{j-1} = z_j - z_{j-1}$, $d_j = z_{j+1} - z_j$, а матрицы \mathbf{R}_j и \mathbf{L}_{j+1} выражаются формулами (10).

Уравнение (13) можно записать для $j = 2, \dots, (N - 1)$, где $(N + 1)$ – общее число областей, т.е. для всех границ, исключая первую ($j = 1$) и последнюю ($j = N$) границы, или $z_1 = 0$ и $z_N = d_{\text{tot}}$.

Общее решение для поля температуры $T_{j,\omega}$ в области $j = 1$, т.е. в интервале $(-\infty, z_1]$, где $z_1 = 0$, записывается в виде

$$\begin{aligned} T_{1,\omega}(x, y, z) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{1,\omega}^+ e^{-\gamma_1 z} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta + \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{1,\omega}^- e^{\gamma_1 z} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta. \end{aligned} \quad (14)$$

Тогда, учитывая, что из (14) следует

$$\left(\begin{array}{c} \hat{T}_{1,\omega} \\ \hat{h}_{1,\omega,z} \end{array} \right) \Big|_{z=z_1} = \left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \hat{T}_{1,\omega}^+ \\ \hat{T}_{1,\omega}^- \end{array} \right),$$

запишем граничные условия на границе $z_1 = 0$:

$$\left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{array} \right) \times \hat{\mathcal{T}}_1 = \mathbf{L}_2 \times \hat{\mathcal{T}}_2. \quad (15)$$

Аналогично общее решение для поля температуры в области $j = N + 1$, т.е. в интервале $[z_N, +\infty)$, выглядит так:

$$\begin{aligned} T_{N+1,\omega}(x, y, z) &= \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{N+1,\omega}^+ e^{-\gamma_{N+1}(z-z_N)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta + \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{N+1,\omega}^- e^{\gamma_{N+1}(z-z_N)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta. \end{aligned} \quad (16)$$

Тогда, учитывая, что из (16) следует

$$\left(\begin{array}{c} \hat{T}_{N+1,\omega} \\ \hat{h}_{N+1,\omega,z} \end{array} \right) \Big|_{z=z_N} = \left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \kappa_{N+1} \gamma_{N+1} & -\kappa_{N+1} \gamma_{N+1} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \hat{T}_{N+1,\omega}^+ \\ \hat{T}_{N+1,\omega}^- \end{array} \right),$$

граничные условия на границе z_N имеют вид

$$\mathbf{R}_N \times \hat{\mathcal{T}}_N = \left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \kappa_{N+1} \gamma_{N+1} & -\kappa_{N+1} \gamma_{N+1} \end{array} \right) \times \hat{\mathcal{T}}_{N+1}. \quad (17)$$

Уравнения (13), (15) и (17) позволяют связать вектор-столбцы температур в первой и последней областях задачи (в полупространствах, вне плоскостной структуры):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{T}}_1 &= \left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{array} \right)^{-1} \times [\mathbf{L}_2 (\mathbf{R}_2)^{-1}] \times \dots \times [\mathbf{L}_N (\mathbf{R}_N)^{-1}] \times \\ &\times \left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \kappa_{N+1} \gamma_{N+1} & -\kappa_{N+1} \gamma_{N+1} \end{array} \right) \times \hat{\mathcal{T}}_{N+1}, \end{aligned}$$

или

$$\hat{\mathcal{T}}_1 = \mathbf{M} \times \hat{\mathcal{T}}_{N+1},$$

где матрица \mathbf{M} имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \mathfrak{L}_1 \times \left(\prod_{m=2}^N \mathfrak{L}_m \right) \times \mathfrak{L}_{N+1}, \quad \mathfrak{L}_1 = \left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{array} \right)^{-1}, \\ \mathfrak{L}_m &= \mathbf{L}_m (\mathbf{R}_m)^{-1}, \\ \mathfrak{L}_{N+1} &= \left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \kappa_{N+1} \gamma_{N+1} & -\kappa_{N+1} \gamma_{N+1} \end{array} \right). \end{aligned}$$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР В МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЕ ОТ ТОЧЕЧНОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА

Пусть имеется точечный источник тепла, расположенный в точке $(0, 0, z_d)$ в области с номером s (рис. 3), с мощностью тепловыделения $q(t)$ со спектральной мощностью тепловыделения

$$q_\omega(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} q(t) e^{i\omega t} dt.$$

Пусть гармоника частоты ω данного источника тепла определяется распределением пространственной плотности мощности тепловыделения

$$\rho_h(x, y, z) = q_\omega \delta(x) \delta(y) \delta(z - z_d),$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Тогда фурье-образ этого распределения определяется следующим выражением:

$$\hat{\rho}_{h,\omega}(\xi, \eta, z) = q_\omega \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \delta(x) \delta(y) \times \\ \times \delta(z - z_d) e^{-i(\xi x + \eta y)} dx dy = q_\omega \delta(z - z_d).$$

Пусть этот точечный источник тепла находится в бесконечно тонком слое $\left(z_d - \frac{\Delta z}{2}, z_d + \frac{\Delta z}{2}\right)$. Тогда, для фурье-образов полей из (2) можно записать [21] в пределе (при $\Delta z \rightarrow 0$) уравнения

$$\begin{cases} \Delta \hat{T}_{s,\omega} \xrightarrow{\Delta z \rightarrow 0} 0, \\ \Delta \hat{h}_{s,\omega,z} \xrightarrow{\Delta z \rightarrow 0} q_\omega. \end{cases}$$

Эти предельные уравнения можно записать в матричном виде

$$\begin{pmatrix} \hat{T}_{s,\omega} \\ \hat{h}_{s,\omega,z} \end{pmatrix} \Big|_{z=z_d+0} - \begin{pmatrix} \hat{T}_{s,\omega} \\ \hat{h}_{s,\omega,z} \end{pmatrix} \Big|_{z=z_d-0} = \begin{pmatrix} 0 \\ q_\omega \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Выразим теперь левую часть граничного условия (18) через вектор-столбцы $\hat{\mathcal{T}}_1$ и $\hat{\mathcal{T}}_{N+1}$ полупространств снаружи плоскостойкой структуры. Для этого область с номером s разбивается на две области с индексами l и r (левая и правая на рис. 3). Введем вектор-столбцы $\hat{\mathcal{T}}_l$ и $\hat{\mathcal{T}}_r$ в этих областях. Тогда члены слева от знака равенства в (18) можно выразить как

$$\begin{pmatrix} \hat{T}_{s,\omega} \\ \hat{h}_{s,\omega,z} \end{pmatrix} \Big|_{z=z_d-0} = \mathbf{R}_l \times \hat{\mathcal{T}}_l, \quad (19)$$

$$\begin{pmatrix} \hat{T}_{s,\omega} \\ \hat{h}_{s,\omega,z} \end{pmatrix} \Big|_{z=z_d+0} = \mathbf{L}_r \times \hat{\mathcal{T}}_r. \quad (20)$$

Кроме того, из (13) следует, что

$$\hat{\mathcal{T}}_1 = \mathbf{Q}_L \times \hat{\mathcal{T}}_l, \quad (21)$$

$$\hat{\mathcal{T}}_r = \mathbf{Q}_R \times \hat{\mathcal{T}}_{N+1}, \quad (22)$$

где матрицы \mathbf{Q}_L , \mathbf{Q}_R представляются формулами

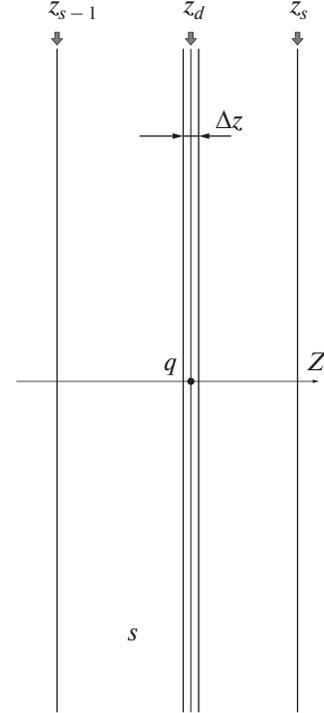


Рис. 3. Точечный гармонический источник тепла q_ω , расположенный в точке $(0, 0, z_d)$ в области с номером s .

$$\mathbf{Q}_L = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_l \gamma_l & -\kappa_l \gamma_l \end{pmatrix}^{-1} \times [\mathbf{L}_2 (\mathbf{R}_2)^{-1}] \times \dots \times \\ \times [\mathbf{L}_{s-1} (\mathbf{R}_{s-1})^{-1}] \times \mathbf{L}_l, \\ \mathbf{L}_l = \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_s(z_d - z_{s-1})} \\ \kappa_s \gamma_s & -\kappa_s \gamma_s e^{-\gamma_s(z_d - z_{s-1})} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{Q}_R = (\mathbf{R}_r)^{-1} \times [\mathbf{L}_{s+1} \times (\mathbf{R}_{s+1})^{-1}] \times \dots \times [\mathbf{L}_N \times (\mathbf{R}_N)^{-1}] \times \\ \times \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_{N+1} \gamma_{N+1} & -\kappa_{N+1} \gamma_{N+1} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{R}_r = \begin{pmatrix} e^{-\gamma_s(z_s - z_d)} & 1 \\ \kappa_s \gamma_s e^{-\gamma_s(z_s - z_d)} & -\kappa_s \gamma_s \end{pmatrix}.$$

Подставляя (21), (22) в (19), (20) и затем полученные выражения в (18), получаем

$$\mathbf{H}_R \times \hat{\mathcal{T}}_{N+1} = \mathbf{H}_L \times \hat{\mathcal{T}}_1 + \mathbf{V}, \quad (23)$$

где $\mathbf{V} = (0, q_\omega)^T$ — вектор-столбец, характеризующий возбуждающее воздействие на плоскостойкую систему точечного источника тепла, а матрицы \mathbf{H}_R и \mathbf{H}_L характеризуют отклик на внешнее возбуждение слоистой структуры справа и слева от источника тепла и выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_R &= \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_s(z_s-z_d)} \\ \kappa_s \gamma_s & -\kappa_s \gamma_s e^{-\gamma_s(z_s-z_d)} \end{pmatrix} \mathbf{Q}_R = \\ &= \mathfrak{Z}_R \times \left(\prod_{m=s+1}^N \mathfrak{Z}_m \right) \times \mathfrak{Z}_{N+1}, \\ \mathbf{H}_L &= \begin{pmatrix} e^{-\gamma_s(z_s-z_d)} & 1 \\ \kappa_s \gamma_s e^{-\gamma_s(z_s-z_d)} & -\kappa_s \gamma_s \end{pmatrix} (\mathbf{Q}_L)^{-1} = \\ &= \left(\mathfrak{Z}_1 \times \left(\prod_{m=2}^{s-1} \mathfrak{Z}_m \right) \times \mathfrak{Z}_L \right)^{-1}, \end{aligned}$$

где матрицы \mathfrak{Z}_m при $m \neq s$ выражаются формулой

$$\mathfrak{Z}_m = \mathbf{L}_m \times (\mathbf{R}_m)^{-1},$$

а матрицы \mathfrak{Z}_L и \mathfrak{Z}_R :

$$\mathfrak{Z}_L = \mathbf{L}_l \times (\mathbf{R}_l)^{-1}, \quad \mathfrak{Z}_R = \mathbf{L}_r \times (\mathbf{R}_r)^{-1}.$$

Далее в рассматриваемой задаче точечный источник тепла находится исключительно внутри плоскостной структуры. Поэтому в столбцах $\hat{\mathcal{T}}_1$ и $\hat{\mathcal{T}}_{N+1}$ есть только компоненты волн, идущие от плоскостной структуры. В таком случае данные столбцы имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{T}}_1 &= (0; \hat{T}_{1,\omega}^-)^T, \\ \hat{\mathcal{T}}_{N+1} &= (\hat{T}_{N+1,\omega}^+; 0)^T. \end{aligned}$$

Чтобы получить оставшиеся, отличные от нуля, компоненты $\hat{\mathcal{T}}_1$ и $\hat{\mathcal{T}}_{N+1}$ разобьем матрицы \mathbf{H}_R и \mathbf{H}_L на элементы $H_{RA}, H_{RB}, H_{RC}, H_{RD}$ и $H_{LA}, H_{LB}, H_{LC}, H_{LD}$ следующим образом:

$$\mathbf{H}_R = \begin{pmatrix} H_{RA} & H_{RB} \\ H_{RC} & H_{RD} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}_L = \begin{pmatrix} H_{LA} & H_{LB} \\ H_{LC} & H_{LD} \end{pmatrix},$$

тогда уравнение (23) принимает вид

$$\begin{pmatrix} H_{RA} & H_{RB} \\ H_{RC} & H_{RD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_{N+1,\omega}^+ \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{LA} & H_{LB} \\ H_{LC} & H_{LD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \hat{T}_{1,\omega}^- \end{pmatrix} + \mathbf{V}. \quad (24)$$

Если еще учесть, что $\mathbf{V} = (0, q_\omega)^T$, то уравнение (24) можно представить следующей системой из двух матричных уравнений:

$$\begin{aligned} H_{RA} \hat{T}_{N+1,\omega}^+ &= H_{LB} \hat{T}_{1,\omega}^-, \\ H_{RC} \hat{T}_{N+1,\omega}^+ &= H_{LD} \hat{T}_{1,\omega}^- + q_\omega. \end{aligned}$$

Полученные уравнения можно снова объединить в одно матричное уравнение

$$\begin{pmatrix} -H_{LB} & H_{RA} \\ -H_{LD} & H_{RC} \end{pmatrix} \times \hat{\mathcal{T}}_{\text{out}} = \begin{pmatrix} 0 \\ q_\omega \end{pmatrix}, \quad (25)$$

где введен вектор-столбец $\hat{\mathcal{T}}_{\text{out}} = (\hat{T}_{1,\omega}^-, \hat{T}_{N+1,\omega}^+)^T$.

Решая это уравнение, находим $\hat{T}_{1,\omega}^-$ и $\hat{T}_{N+1,\omega}^+$, а значит, убывающие при удалении от плоскостной структуры температурные поля

$$\hat{T}_{1,\omega}^- = \frac{q_\omega H_{RA}}{H_{RC} H_{LB} - H_{RA} H_{LD}}, \quad (26)$$

$$\hat{T}_{N+1,\omega}^+ = \frac{q_\omega H_{LB}}{H_{RC} H_{LB} - H_{RA} H_{LD}}. \quad (27)$$

Убывающее влево поле (в направлении $z \rightarrow -\infty$) находим по формуле

$$T_{1,\omega}(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{1,\omega}^- e^{\gamma_i z} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta \quad (28)$$

и убывающее вправо поле (в направлении $z \rightarrow +\infty$) – по формуле

$$\begin{aligned} T_{N+1,\omega}(x, y, z) &= \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{N+1,\omega}^+ e^{-\gamma_{N+1}(z-z_N)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta. \end{aligned} \quad (29)$$

Наконец, при необходимости, зная $\hat{\mathcal{T}}_1$ и $\hat{\mathcal{T}}_{N+1}$, можно найти последовательно вектор-столбцы температур в любой внутренней области $\hat{\mathcal{T}}_j$, так как они однозначно определяются граничными условиями. После этого гармоническое поле температур в любой из этих областей может быть найдено по формуле (5). Таким образом, гармоническое поле температур можно определить во всем пространстве.

ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ ГАРМОНИЧЕСКОГО ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА, РАСПОЛОЖЕННОГО НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ПОЛУПРОСТРАНСТВ

Пусть теперь рассматривается простейшая задача – точечный гармонический источник тепла на границе двух разных однородных полупространств.

Тогда $N = 1$, $z_0 = 0$, $\mathbf{H}_R = \mathfrak{Z}_2$, $\mathbf{H}_L = (\mathfrak{Z}_1)^{-1}$ и уравнение (23) примет вид

$$\mathfrak{Z}_2 \hat{\mathcal{T}}_2 = (\mathfrak{Z}_1)^{-1} \times \hat{\mathcal{T}}_1 + \mathbf{V}, \quad (30)$$

где $\mathbf{V} = (0, q_\omega)^T$, $\mathfrak{Z}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{pmatrix}^{-1}$, $\mathfrak{Z}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix}$.

Тогда уравнение (30) можно переписать в виде

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix} \times \hat{\mathcal{T}}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{pmatrix} \times \hat{\mathcal{T}}_1 + \mathbf{V}.$$

Далее в рассматриваемой задаче источник находится на границе, поэтому в столбцах $\hat{\mathcal{T}}_1$ и $\hat{\mathcal{T}}_2$ есть только компоненты волн, идущие от грани-

цы полупространств. Тогда эти столбцы имеют вид $\hat{\mathcal{T}}_1 = (0; \hat{T}_{1,\omega}^-)^\top$, $\hat{\mathcal{T}}_2 = (\hat{T}_{2,\omega}^+; 0)^\top$.

Матрицы \mathbf{H}_R и \mathbf{H}_L записываются как

$$\mathbf{H}_R = \begin{pmatrix} H_{RA} & H_{RB} \\ H_{RC} & H_{RD} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{H}_L = \begin{pmatrix} H_{LA} & H_{LB} \\ H_{LC} & H_{LD} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{pmatrix}.$$

С использованием вектор-столбца $\hat{\mathcal{T}}_{\text{out}} = (\hat{T}_{1,\omega}^-; \hat{T}_{2,\omega}^+)^\top$, уравнение (25) записывается в виде

$$\begin{pmatrix} -H_{LB} & H_{RA} \\ -H_{LD} & H_{RC} \end{pmatrix} \times \hat{\mathcal{T}}_{\text{out}} = \begin{pmatrix} 0 \\ q_\omega \end{pmatrix},$$

или в явном виде

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & \kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{T}_{1,\omega}^- \\ \hat{T}_{2,\omega}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ q_\omega \end{pmatrix}. \quad (31)$$

Решение уравнения (31) имеет вид

$$\hat{T}_{1,\omega}^- = \hat{T}_{2,\omega}^+ = \frac{q_\omega}{\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2}.$$

Тогда гармоническое поле температур точечного источника в первом полупространстве (в области $j = 1$) представляется в виде

$$T_{1,\omega}(x, y, z) = \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \frac{e^{\gamma_1 z}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta,$$

во втором полупространстве (в области $j = 2$) в виде

$$T_{2,\omega}(x, y, z) = \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \frac{e^{-\gamma_2 z}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta.$$

Переходя к полярным координатам в плоскостях (x, y) и (ξ, η) по формулам

$$\begin{aligned} x &= \rho \cos \psi, & y &= \rho \sin \psi, \\ \xi &= \lambda \cos \vartheta, & \eta &= \lambda \sin \vartheta, \end{aligned} \quad (32)$$

получаем $\gamma_j = \gamma_j(\lambda) = \sqrt{\lambda^2 - i\omega \zeta_j}$ и

$$\begin{aligned} T_{1,\omega}(\rho, \psi, z) &= \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \times \\ &\times \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi-\vartheta)} d\vartheta \right) \frac{e^{\gamma_1 z}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \lambda d\lambda, \\ T_{2,\omega}(\rho, \psi, z) &= \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \times \\ &\times \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi-\vartheta)} d\vartheta \right) \frac{e^{-\gamma_2 z}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \lambda d\lambda. \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi-\vartheta)} d\vartheta = 2\pi J_0(\rho\lambda), \quad (33)$$

получаем

$$\begin{aligned} T_{1,\omega}(\rho, \psi, z) &= \frac{q_\omega}{2\pi} \int_0^{+\infty} \frac{J_0(\rho\lambda) e^{\gamma_1 z}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \lambda d\lambda \quad \text{при } z \leq 0, \\ T_{2,\omega}(\rho, \psi, z) &= \frac{q_\omega}{2\pi} \int_0^{+\infty} \frac{J_0(\rho\lambda) e^{-\gamma_2 z}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \lambda d\lambda \quad \text{при } z \geq 0. \end{aligned}$$

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ ТОЧЕЧНОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА, РАСПОЛОЖЕННОГО НА НЕКОТОРОМ РАССТОЯНИИ ОТ ГРАНИЦЫ ДВУХ ПОЛУПРОСТРАНСТВ

Рассмотрим теперь задачу нахождения гармонического температурного поля от точечного источника тепла, расположенного на расстоянии d от плоской границы двух полупространств (рис. 4). Можно рассмотреть эту задачу как задачу нахождения температурного поля от точечного источника тепла, расположенного на поверхности пленки толщиной d , причем коэффициенты теплопроводности, плотности и удельные теплоемкости при постоянном давлении этой пленки и полупространства справа равны. Таким образом, имеется три области плоскостной структуры. Индекс $j = 1$ соответствует полупространству с параметрами $\rho_1, c_1, \kappa_1, \gamma_1$, $j = 2$ – пленке с параметрами $\rho_2, c_2, \kappa_2, \gamma_2$,

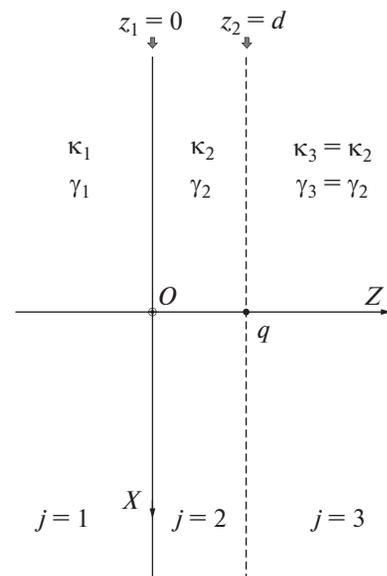


Рис. 4. Точечный гармонический источник тепла q_ω , расположенный на расстоянии d от плоской границы двух полупространств.

а $j = 3$ – свободному полупространству с параметрами $\rho_3 = \rho_2$, $c_3 = c_2$, $\kappa_3 = \kappa_2$, $\gamma_3 = \gamma_2$.

Тогда $N = 2$, $z_d = z_2 = d$, $\mathbf{H}_R = \mathfrak{D}_3$, $\mathbf{H}_L = = (\mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_2)^{-1}$ и уравнение (23) примет вид

$$\mathfrak{D}_3 \times \hat{\mathcal{T}}_3 = (\mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_2)^{-1} \times \hat{\mathcal{T}}_1 + \mathbf{V},$$

где матрицы выражаются следующими формулами:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{pmatrix}^{-1}, \\ \mathfrak{D}_2 &= \mathbf{L}_2 (\mathbf{R}_2)^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_2 d} \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 e^{-\gamma_2 d} \end{pmatrix} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} e^{-\gamma_2 d} & 1 \\ \kappa_2 \gamma_2 e^{-\gamma_2 d} & -\kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix}^{-1}, \\ \mathfrak{D}_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_3 \gamma_3 & -\kappa_3 \gamma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

а вектор-столбец гармонического точечного источника тепла равен $\mathbf{V} = (0, q_\omega)^T$.

Учитывая, что $(\mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_2)^{-1} = \mathfrak{D}_2^{-1} \times \mathfrak{D}_1^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_L &= \begin{pmatrix} H_{LA} & H_{LB} \\ H_{LC} & H_{LD} \end{pmatrix} = (\mathfrak{D}_1 \times \mathfrak{D}_2)^{-1} = \mathfrak{D}_2^{-1} \times \mathfrak{D}_1^{-1} = \\ &= \begin{pmatrix} e^{-\gamma_2 d} & 1 \\ \kappa_2 \gamma_2 e^{-\gamma_2 d} & -\kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_2 d} \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 e^{-\gamma_2 d} \end{pmatrix}^{-1} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{H}_R &= \begin{pmatrix} H_{RA} & H_{RB} \\ H_{RC} & H_{RD} \end{pmatrix} = \mathfrak{D}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

С использованием вектор-столбца $\hat{\mathcal{T}}_{\text{out}} = = (\hat{T}_{1,\omega}^-; \hat{T}_{3,\omega}^+)^T$ уравнение (25) для данной задачи принимает вид

$$\begin{pmatrix} -H_{LB} & 1 \\ -H_{LD} & \kappa_2 \gamma_2 \end{pmatrix} \times \hat{\mathcal{T}}_{\text{out}} = \begin{pmatrix} 0 \\ q_\omega \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Решая линейное уравнение (34), получаем

$$\hat{T}_{1,\omega}^- = \frac{q_\omega e^{-\gamma_2 d}}{\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2}, \quad (35)$$

$$\hat{T}_{3,\omega}^+ = \frac{q_\omega (\kappa_2 \gamma_2 - \kappa_1 \gamma_1)}{2\kappa_2 \gamma_2 (\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} e^{-2\gamma_2 d} + \frac{q_\omega}{2\kappa_2 \gamma_2}. \quad (36)$$

Отметим, что при $d \rightarrow 0$ получаются представленные выше формулы для точечного гармониче-

ского источника тепла на плоской границе полупространств

$$\hat{T}_{1,\omega}^- = \hat{T}_{3,\omega}^+ = q_\omega / (\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2).$$

Учитывая (35) и (36), по формулам (28), (29) получаем гармонические температурные поля в полупространстве $j = 1$ и в пространстве $j = 3$ (в рассматриваемом случае $\gamma_3 = \gamma_2$):

$$\begin{aligned} T_{1,\omega}(x, y, z) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{1,\omega}^- e^{\gamma_1 z} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta = \\ &= \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \frac{e^{(\gamma_1 z - \gamma_2 d)}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta, \\ T_{3,\omega}(x, y, z) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \hat{T}_{3,\omega}^+ e^{-\gamma_2(z-d)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta = \\ &= \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \frac{(\kappa_2 \gamma_2 - \kappa_1 \gamma_1) e^{-\gamma_2(z+d)}}{\gamma_2 (\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta + \\ &\quad + \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \frac{e^{-\gamma_2(z-d)}}{\gamma_2} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta. \end{aligned}$$

Переходя к полярным координатам в плоскостях (x, y) и (ξ, η) по формулам (32), получаем

$$\begin{aligned} T_{1,\omega}(\rho, \psi, z) &= \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi - \vartheta)} d\vartheta \right) \times \\ &\quad \times \frac{e^{(\gamma_1 z - \gamma_2 d)}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \lambda d\lambda, \\ T_{3,\omega}(\rho, \psi, z) &= \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \frac{1}{2\kappa_2} \times \\ &\quad \times \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi - \vartheta)} d\vartheta \right) \frac{(\kappa_2 \gamma_2 - \kappa_1 \gamma_1) e^{-\gamma_2(z+d)}}{\gamma_2 (\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \lambda d\lambda + \\ &\quad + \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \frac{1}{2\kappa_2} \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi - \vartheta)} d\vartheta \right) \frac{e^{-\gamma_2(z-d)}}{\gamma_2} \lambda d\lambda. \end{aligned}$$

Снова, учитывая (33), получаем

$$\begin{aligned} T_{1,\omega}(\rho, \psi, z) &= \frac{q_\omega}{2\pi} \int_0^{+\infty} \frac{J_0(\rho\lambda) e^{(\gamma_1 z - \gamma_2 d)}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \lambda d\lambda \\ &\quad \text{при } z \leq 0, \\ T_{3,\omega}(\rho, \psi, z) &= \frac{q_\omega}{4\pi\kappa_2} \int_0^{+\infty} \frac{J_0(\rho\lambda) (\kappa_2 \gamma_2 - \kappa_1 \gamma_1) e^{-\gamma_2(z+d)}}{\gamma_2 (\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \times \\ &\quad \times \lambda d\lambda + \frac{q_\omega}{4\pi\kappa_2} \int_0^{+\infty} \frac{J_0(\rho\lambda) e^{-\gamma_2(z-d)}}{\gamma_2} \lambda d\lambda \text{ при } z \geq d. \end{aligned}$$

Найдем теперь поле температур при $0 \leq z \leq d$, т.е. в слое $j = 2$. Учитывая (15) и выражения

$\hat{\mathcal{T}}_1 = (0; \hat{T}_{1,\omega}^-)^T$ и $\hat{\mathcal{T}}_2 = (\hat{T}_{2,\omega}^+; \hat{T}_{2,\omega}^-)^T$, получаем

$$\begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_2 d} \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 e^{-\gamma_2 d} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{T}_{2,\omega}^+ \\ \hat{T}_{2,\omega}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ \hat{T}_{1,\omega}^- \end{pmatrix}.$$

Подставляя выражение (35) для $\hat{T}_{1,\omega}^-$, получаем уравнение

$$\begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_2 d} \\ \kappa_2 \gamma_2 & -\kappa_2 \gamma_2 e^{-\gamma_2 d} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{T}_{2,\omega}^+ \\ \hat{T}_{2,\omega}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{(q_\omega e^{-\gamma_2 d})}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \\ \frac{(\kappa_1 \gamma_1 q_\omega e^{-\gamma_2 d})}{-(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)} \end{pmatrix},$$

из которого находим

$$\hat{T}_{2,\omega}^+ = \frac{q_\omega e^{-\gamma_2 d} (\kappa_2 \gamma_2 - \kappa_1 \gamma_1)}{2\kappa_2 \gamma_2 (\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2)}, \tag{37}$$

$$\hat{T}_{2,\omega}^- = \frac{q_\omega}{2\kappa_2 \gamma_2}. \tag{38}$$

Тогда уравнение (5) записывается для слоя $j = 2$ для рассматриваемой задачи в виде

$$T_{2,\omega}(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{T}_{2,\omega}^+ e^{-\gamma_2 z} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta + \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{T}_{2,\omega}^- e^{\gamma_2(z-d)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta.$$

Подставляя в данное выражение (37) и (38), получаем

$$T_{2,\omega}(x, y, z) = \frac{q_\omega}{(2\pi)^2 2\kappa_2} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\kappa_2 \gamma_2 - \kappa_1 \gamma_1) e^{-\gamma_2(z+d)}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2) \gamma_2} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta + \frac{q_\omega}{(2\pi)^2 2\kappa_2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\gamma_2(z-d)}}{\gamma_2} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta.$$

Переходя к полярным координатам в плоскостях (x, y) и (ξ, η) по формулам (32), получаем

$$T_{2,\omega}(\rho, \psi, z) = \frac{1}{(2\pi)^2 2\kappa_2} \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi-\theta)} d\theta \right) \times \frac{(\kappa_2 \gamma_2 - \kappa_1 \gamma_1) e^{-\gamma_2(z+d)}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2) \gamma_2} \lambda d\lambda + \frac{q_\omega}{(2\pi)^2 2\kappa_2} \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi-\theta)} d\theta \right) \frac{e^{\gamma_2(z-d)}}{\gamma_2} \lambda d\lambda.$$

Аналогично, учитывая (33), окончательно получаем

$$T_{2,\omega}(\rho, \psi, z) = \frac{q_\omega}{4\pi\kappa_2} \int_0^{+\infty} J_0(\rho\lambda) \frac{(\kappa_2 \gamma_2 - \kappa_1 \gamma_1) e^{-\gamma_2(z+d)}}{(\kappa_1 \gamma_1 + \kappa_2 \gamma_2) \gamma_2} \times \lambda d\lambda + \frac{q_\omega}{4\pi\kappa_2} \int_0^{+\infty} J_0(\rho\lambda) \frac{e^{\gamma_2(z-d)}}{\gamma_2} \lambda d\lambda.$$

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ ТОЧЕЧНОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА, РАСПОЛОЖЕННОГО НА НЕКОТОРОМ РАССТОЯНИИ ОТ ГРАНИЦЫ ПЛЕНКИ, НАНЕСЕННОЙ НА ГРАНИЦУ ПОЛУПРОСТРАНСТВА

Далее рассматривается задача нахождения температурного поля от точечного гармонического источника тепла, расположенного на расстоянии d от пленки толщиной h , материал которой имеет плотность, удельную теплоемкость при постоянном давлении и коэффициент теплопроводности равные соответственно ρ_p, c_p, κ_p . Пленка нанесена на поверхность полупространства

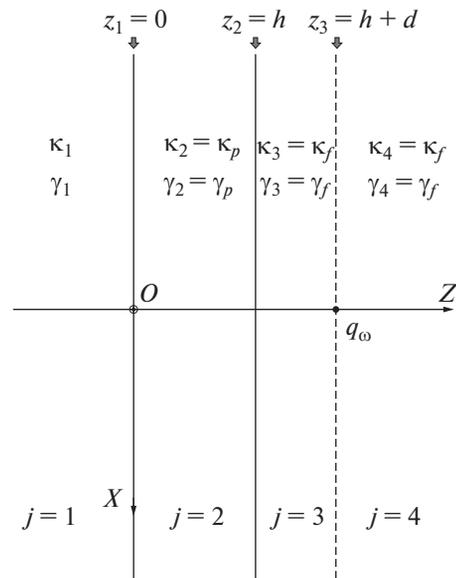


Рис. 5. Точечный гармонический источник тепла q_ω , расположенный на расстоянии d от плоской пленки толщиной h .

(рис. 5). Можно рассмотреть данную задачу как задачу нахождения температурного поля от точечного гармонического источника тепла, расположенного на поверхности вспомогательной пленки толщиной d , причем плотность, удельная теплоемкость при постоянном давлении и коэффициент теплопроводности этой вспомогательной пленки и полупространства справа однородны и равны соответственно ρ_f, c_f, κ_f . Таким образом, имеется четыре области плоскостной структуры. В предложенной выше нумерации индекс $j = 1$ соответствует полупространству с ρ_1, c_1, κ_1 , $j = 2$ – реальной пленке с $\rho_2 = \rho_p, c_2 = c_p, \kappa_2 = \kappa_p$, $j = 3$ – вспомогательной пленке с $\rho_3 = \rho_f, c_3 = c_f, \kappa_3 = \kappa_f$ и толщиной d , равной расстоянию от источника до пленки, а $j = 4$ – свободному полупространству с $\rho_4 = \rho_f, c_4 = c_f, \kappa_4 = \kappa_f$ (рис. 5).

Тогда $N = 3$, $z_2 = h$, $z_d = z_3 = h + d$, $\mathbf{H}_R = \mathfrak{T}_4$, $\mathbf{H}_L = (\mathfrak{T}_1 \times \mathfrak{T}_2 \times \mathfrak{T}_3)^{-1}$ и уравнение (23) принимает вид

$$\mathfrak{T}_4 \times \hat{\mathcal{T}}_4 = (\mathfrak{T}_1 \times \mathfrak{T}_2 \times \mathfrak{T}_3)^{-1} \times \hat{\mathcal{T}}_1 + \mathbf{V},$$

где матрицы выражаются следующими формулами:

$$\begin{aligned} \mathfrak{T}_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{pmatrix}^{-1}, \\ \mathfrak{T}_2 &= \mathbf{L}_2 \times (\mathbf{R}_2)^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_p h} \\ \kappa_p \gamma_p & -\kappa_p \gamma_p e^{-\gamma_p h} \end{pmatrix} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} e^{-\gamma_p h} & 1 \\ \kappa_p \gamma_p e^{-\gamma_p h} & -\kappa_p \gamma_p \end{pmatrix}^{-1}, \\ \mathfrak{T}_3 &= \mathbf{L}_3 \times (\mathbf{R}_3)^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_f d} \\ \kappa_f \gamma_f & -\kappa_f \gamma_f e^{-\gamma_f d} \end{pmatrix} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} e^{-\gamma_f d} & 1 \\ \kappa_f \gamma_f e^{-\gamma_f d} & -\kappa_f \gamma_f \end{pmatrix}^{-1}, \\ \mathfrak{T}_4 &= \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_f \gamma_f & -\kappa_f \gamma_f \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

а вектор-столбец точечного гармонического источника тепла равен $\mathbf{V} = (0, q_\omega)^T$. В представленных формулах для среды с индексом j используются выражения $\gamma_j = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 - i\omega(\rho_j c_j / \kappa_j)}$.

Учитывая, что $(\mathfrak{T}_1 \times \mathfrak{T}_2 \times \mathfrak{T}_3)^{-1} = \mathfrak{T}_3^{-1} \times \mathfrak{T}_2^{-1} \times \mathfrak{T}_1^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_L &= \begin{pmatrix} H_{LA} & H_{LB} \\ H_{LC} & H_{LD} \end{pmatrix} = (\mathfrak{T}_1 \times \mathfrak{T}_2 \times \mathfrak{T}_3)^{-1} = \\ &= \mathfrak{T}_3^{-1} \times \mathfrak{T}_2^{-1} \times \mathfrak{T}_1^{-1} = \\ &= \begin{pmatrix} e^{-\gamma_f d} & 1 \\ \kappa_f \gamma_f e^{-\gamma_f d} & -\kappa_f \gamma_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_f d} \\ \kappa_f \gamma_f & -\kappa_f \gamma_f e^{-\gamma_f d} \end{pmatrix}^{-1} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} e^{-\gamma_p h} & 1 \\ \kappa_p \gamma_p e^{-\gamma_p h} & -\kappa_p \gamma_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & e^{-\gamma_p h} \\ \kappa_p \gamma_p & -\kappa_p \gamma_p e^{-\gamma_p h} \end{pmatrix}^{-1} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_1 \gamma_1 & -\kappa_1 \gamma_1 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{H}_R &= \begin{pmatrix} H_{RA} & H_{RB} \\ H_{RC} & H_{RD} \end{pmatrix} = \mathfrak{T}_4 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \kappa_f \gamma_f & -\kappa_f \gamma_f \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Вводя вектор-столбец $\hat{\mathcal{T}}_{\text{out}} = (\hat{T}_{1,\omega}^-; \hat{T}_{4,\omega}^+)^T$, уравнение (25) для данной задачи можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} -H_{LB} & 1 \\ -H_{LD} & \kappa_f \gamma_f \end{pmatrix} \times \hat{\mathcal{T}}_{\text{out}} = \begin{pmatrix} 0 \\ q_\omega \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Из (38) следует

$$\hat{T}_{1,\omega}^- = \frac{q_\omega}{\kappa_f \gamma_f H_{LB} - H_{LD}}, \quad \hat{T}_{4,\omega}^+ = \frac{H_{LB} q_\omega}{\kappa_f \gamma_f H_{LB} - H_{LD}}. \quad (39)$$

В явном виде выражения (39) можно получить через гиперболические синусы и косинусы, если в (39) подставить

$$\begin{aligned} H_{LB} &= \text{ch}(-\gamma_f d) \text{ch}(-\gamma_p h) + \\ &+ \frac{\kappa_p \gamma_p}{\kappa_f \gamma_f} \text{sh}(-\gamma_f d) \text{sh}(-\gamma_p h) - \\ &- \frac{\kappa_1 \gamma_1}{\kappa_p \gamma_p} \text{ch}(-\gamma_f d) \text{sh}(-\gamma_p h) - \\ &- \frac{\kappa_1 \gamma_1}{\kappa_f \gamma_f} \text{sh}(-\gamma_f d) \text{ch}(-\gamma_p h), \\ H_{LD} &= \kappa_f \gamma_f \text{sh}(-\gamma_f d) \text{ch}(-\gamma_p h) + \\ &+ \kappa_p \gamma_p \text{ch}(-\gamma_f d) \text{sh}(-\gamma_p h) - \\ &- \kappa_1 \gamma_1 \frac{\kappa_f \gamma_f}{\kappa_p \gamma_p} \text{sh}(-\gamma_f d) \text{sh}(-\gamma_p h) - \\ &- \kappa_1 \gamma_1 \text{ch}(-\gamma_f d) \text{ch}(-\gamma_p h). \end{aligned}$$

Таким образом, можно представить решение в свободном полупространстве с точечным гармоническим источником тепла в виде $\hat{T}_{4,\omega}^+ = \mathfrak{D}(\gamma_1, \gamma_p, \gamma_f) q_\omega$, где алгебраическая функция $\mathfrak{D}(\gamma_1, \gamma_p, \gamma_f) = \frac{H_{LB}}{(\kappa_f \gamma_f H_{LB} - H_{LD})}$ зависит от постоянных параметров всех областей задачи и толщин пленок h, d . Тогда

$$T_{4,\omega}(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{T}_{4,\omega}^+ e^{-\gamma_f(z-h-d)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta =$$

$$= \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\mathfrak{F}}(\gamma_1, \gamma_p, \gamma_f) e^{-\gamma_f(z-h-d)} e^{i(\xi x + \eta y)} d\xi d\eta.$$

Переходя к полярным координатам в плоскостях (x, y) и (ξ, η) по формулам (32), получаем

$$T_{4,\omega}(\rho, \psi, z) = \frac{q_\omega}{(2\pi)^2} \int_0^{+\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{i\rho\lambda \cos(\psi-\vartheta)} d\vartheta \right) \times$$

$$\times \tilde{\mathfrak{F}}(\gamma_1, \gamma_p, \gamma_f) e^{-\gamma_f(z-h-d)} \lambda d\lambda.$$

С учетом представления (33) получаем

$$T_{4,\omega}(\rho, \psi, z) = \frac{q_\omega}{2\pi} \int_0^{+\infty} J_0(\rho\lambda) \tilde{\mathfrak{F}}(\gamma_1, \gamma_p, \gamma_f) \times$$

$$\times e^{-\gamma_f(z-h-d)} \lambda d\lambda \quad \text{при } z \geq (h+d). \quad (40)$$

Аналогично можно найти решения во всех областях плоскострой структуры.

Наконец, отметим, что в общем случае задачи с большим числом слоев (например, при описании градиентных структур) найти явные аналитические выражения для функций $\hat{T}_{1,\omega}^-$ и $\hat{T}_{N+1,\omega}^+$ из (26) и (27) может оказаться затруднительным. Тогда можно воспользоваться методом работы [19], суть которого применительно к данной задаче заключается в вычислении функций $\hat{T}_{1,\omega}^-$ и $\hat{T}_{N+1,\omega}^+$ от λ в конечном числе точек λ_σ , приближении этих функций сплайнами, переходе к полярным системам координат (32) в формулах (28), (29) и дальнейшем переходе с учетом (33) к одномерному интегрированию по λ .

НАХОЖДЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛООВОГО ПОЛЯ ВО ВРЕМЕНИ ОТ ПРОИЗВОЛЬНОГО ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА

Выше найдены решения задачи теплопроводности для гармонического точечного источника тепла в плоскострой среде. Теперь найти решения для нестационарного точечного источника тепла элементарно: надо взять обратное преобразование Фурье от решения гармонической задачи $T_{j,\omega}$ и учесть начальные условия.

Приведем пример области $j = 4$ при $z \geq (h+d)$ последней рассмотренной задачи. Выражение для гармонического решения $T_{4,\omega}$ представлено формулой (40). Если в начальный момент (при $t \rightarrow -\infty$) температура везде постоянна и равна T_0 , тогда нестационарное поле температур можно представить формулой

$$T_4(\rho, \psi, z, t) = T_0 + (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} T_{4,\omega}(\rho, \psi, z) e^{-i\omega t} \times$$

$$\times d\omega = T_0 + (2\pi)^{-2} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_0^{+\infty} J_0(\rho\lambda) \tilde{\mathfrak{F}}(\gamma_1, \gamma_p, \gamma_f) e^{-\gamma_f(z-h-d)} \lambda d\lambda \right) \times$$

$$\times q_\omega e^{-i\omega t} d\omega, \quad (41)$$

где $q_\omega(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} q(t) e^{i\omega t} dt$ — известная функция от ω .

Аналогично можно получить нестационарное решение для любой рассмотренной выше задачи в любой из подобластей плоскострой структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье предложена оригинальная матричная техника нахождения фундаментального решения нестационарной задачи теплопроводности в плоскострой среде. Главным преимуществом предложенного метода является представление гармонического решения одномерным интегралом, что дает значительное упрощение и ускорение численных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Гостехиздат, 1952.
2. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001.
3. Карташов Э.М., Кудинов В.А., Калашников В.В. Теория теплопереноса: решение задач для многослойных конструкций: учеб. пособие для бакалавриата, специалитета и магистратуры / Под общ. ред. Э. М. Карташова. М.: Изд-во Юрайт, 2018.
4. Кудинов В.А., Кудинов И.В. Получение и анализ точного аналитического решения гиперболического уравнения теплопроводности для плоской стенки // ТВТ. 2012. Т. 50. № 1. С. 118.
5. Ройзен Л.И. Приближенный метод решения задач теплопроводности многослойных тел // ТВТ. 1981. Т. 19. № 4. С. 821.
6. Видин Ю.В. Инженерные методы расчета процессов теплопереноса. Красноярск: Изд-во Красноярск. политех. ин-та, 1974.
7. Цой П.В. К теории разработок методов расчета нестационарного теплообмена // ТВТ. 1986. Т. 24. № 3. С. 514.
8. Зарубин В.С. Инженерные методы решения задач теплопроводности. М.: Энергоатомиздат, 1983.
9. Pollack H.N. Steady State Heat Conduction in Layered Mediums: The Half-space and Sphere // Journal of Geophysical Research. 1965. V. 70. № 22. P. 5645.
10. Negi J.G., Singh R.N. A Matrix Method for Heat Conduction in Multi-layered Media // Pure and Applied Geophysics. 1969. V. 73. № 1. P. 143.

11. *Negi J.G., Singh R.N.* Heat Transfer in Multi-layered Media with Temperature Dependent Sources // *Pure and Applied Geophysics*. 1968. V. 69. № 1. P. 110.
12. *Matysiak S.J., Perkowski D.M.* Temperature Distributions in a Periodically Stratified Layer with Slant Lamination // *Heat and Mass Transfer*. 2014. V. 50. № 1. P. 75.
13. *Chew W.C.* Waves and Fields in Inhomogeneous Media. N.Y.: IEEE Press, 1995.
14. *Петрин А.Б.* Элементарный излучатель, расположенный на границе или внутри слоистой структуры // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. № 11. С. 1676.
15. *Петрин А.Б.* Излучение в дальней зоне элементарного излучателя, расположенного на границе плоскостойкой структуры // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. № 12. С. 1874.
16. *Петрин А.Б.* Элементарный излучатель на границе плоскостойкой структуры // *ЖЭТФ*. 2021. Т. 159. № 1. С. 35.
17. *Кинг Р., Смит Г.* Антенны в материальных средах: в 2-х книгах. Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
18. *King R.W.P.* The Propagation of Signals Along a Three-layered Region // *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 1988. V. 36. № 6. P. 1080.
19. *Петрин А.Б.* О теории плоской линзы из материала с отрицательным преломлением // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129. № 1. С. 55.
20. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Т. 2. Пространство. Время. Движение. М.: Мир, 1977.
21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.

УДК 621.565.83

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ КОНДЕНСАЦИИ В УСЛОВИЯХ НЕВЕСОМОСТИ И ПРИ НАЛИЧИИ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ ДЛЯ МИНИАТЮРНЫХ КОНТУРНЫХ ТЕПЛОВЫХ ТРУБ

© 2023 г. А. А. Великанов*, Д. Н. Ильмов**,
С. Б. Кудряков***, О. А. Нагорнова, В. В. Соболев ****

АО ГНЦ “Центр Келдыша”, Москва, Россия

*E-mail: velikanov_a@bk.ru

**E-mail: ilmovdn@mail.ru

***E-mail: kudryakov@kerc.msk.ru

****E-mail: sobolev@kerc.msk.ru

Поступила в редакцию 19.10.2021 г.

После доработки 24.10.2022 г.

Принята к публикации 06.12.2022 г.

Разработана физико-математическая модель конденсации при кольцевом режиме течения, когда влияние силы тяжести пренебрежимо мало. Модель конденсации основана на вычислении потерь давления на трение с помощью методики Сана и Мишима, разработанной для миниканалов. Учитывается восстановление давления вследствие уменьшения скорости пара. В предположении, что конденсат двигается в виде ламинарной пленки с распределением скорости по закону Хагена–Пуазейля, вычисляются ее толщина и истинное паросодержание. Для наземных условий разработан способ сопряжения модели кольцевого течения с моделью расслоенного течения, которое может реализовываться на конечном участке конденсации при уменьшении скорости пара и доминировании силы тяжести. Благодаря этому расчетные результаты по определению среднего коэффициента теплоотдачи и длины участка конденсации при наличии силы тяжести хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными в миниатюрной аммиачной контурной тепловой трубе в климатической камере.

DOI: 10.31857/S0040364423010118

ВВЕДЕНИЕ

Развитие космической техники и современной микроэлектроники в целом требует создания миниатюрных, экономичных и надежных систем теплового регулирования. В качестве теплопередающих устройств в них широко применяются тепловые трубы (ТТ) и, в частности, миниатюрные контурные тепловые трубы (КТТ). Контурные ТТ обладают всеми преимуществами “классических” ТТ, имеют более высокую теплопроводящую способность и менее чувствительны к ориентации в пространстве в наземных условиях (при наличии силы тяжести). Это достигается благодаря тому, что для прокачки теплоносителя используются более мелкопористые капиллярные структуры, расположенные непосредственно в зоне теплоподвода, а испаритель и конденсатор соединены гибкими трубками диаметром 1–3 мм, предназначенными для раздельного переноса теплоносителя в паровой и жидкой фазах [1]. Конденсация обычно происходит в гладкой охлаждаемой плавно изогнутой трубке, как правило, такого же диаметра. Для КТТ космического назначения в

качестве теплоносителя обычно используется аммиак (аммиак особой чистоты с содержанием аммиака 99.9999%, ТУ 2114–005–16422443–2003) или пропилен. Далее считается, что теплоносителем является аммиак особой чистоты, поэтому рассматривается конденсация чистого пара. Миниатюрные аммиачные КТТ работают при температурах от -50 до $+50$ °С и обычно передают от 5 до 60 Вт тепла.

Одним из критических моментов при разработке расчетных методик, моделирующих функционирование КТТ, является расчет теплообменных процессов с фазовыми переходами в испарителе и конденсаторе КТТ. Настоящая работа посвящена конденсации.

Термическое сопротивление при конденсации чистого пара связано с пленкой конденсата, образующейся на охлаждаемой поверхности [2]. Чем тоньше пленка, тем выше коэффициент теплоотдачи при прочих равных условиях. При одинаковой толщине медленно движущаяся ламинарная пленка обладает большим термическим сопротивлением, чем быстро движущаяся турбулентная.

При конденсации в горизонтальных трубах [2] для потоков с большой скоростью пара возникающий конденсат сначала образует кольцевую пленку. Часть конденсата уносится в виде капель с потоком пара (дисперсно-кольцевой режим течения). Далее вдоль трубы скорость пара падает вследствие конденсации, что приводит к снижению динамического воздействия пара. Это уменьшает унос, так как сдвигающее усилие, отрывающее капли, ослабляется. Далее может возникать асимметрия пленки, вызванная тем, что действие силы тяжести становится преобладающим. Такой режим течения называется “расслоенным”.

На сегодняшний день имеется достаточно большое количество работ по экспериментальным исследованиям конденсации в КТТ. Работа [3] посвящена визуализации функционирования плоского испарителя и плоского конденсатора высокоэффективной водяной КТТ с максимальной тепловой нагрузкой до 550 Вт. Конденсатор принудительно охлаждался водой комнатной температуры. Рассматривалось влияние силы тяжести, так как испаритель был расположен ниже конденсатора. При конденсации с увеличением тепловой нагрузки наблюдались различные режимы течения: пузырьковый, снарядный, эмульсионный, волнообразно-кольцевой и дисперсно-кольцевой, когда значительное количество жидкости разбрызгивалось и уносилось паром в виде тумана.

В [4] проводились визуализационные исследования конденсации в криогенной КТТ с пропиленом в качестве теплоносителя при относительно низких температурах (153–283 К). Испытания проходили в вакуумной камере. Конденсатор имел квадратное сечение $2.5 \times 2.5 \text{ мм}^2$. Особенности конденсации была низкая скорость потока, соответствующая тепловой мощности 20 Вт, и высокая вязкость жидкости. В основном наблюдались волнообразно-кольцевой режим течения конденсата и расслоенный. В случае расслоенного режима течения, который наблюдался при относительно высоких температурах, для коэффициента теплоотдачи достаточно хорошо удалось подобрать корреляционную зависимость Чато [5], а для кольцевого режима при относительно низких температурах — корреляцию Акерса [6].

Работа [7] посвящена визуализации конденсации чистой воды в канале квадратного сечения $2 \times 2 \text{ мм}^2$ при тепловой нагрузке 100–400 Вт. Конденсатор охлаждался проточной термостатированной водой с температурой 70–95°C. Наблюдался кольцевой режим течения во всем диапазоне параметров эксперимента. Существовала четкая граница в виде мениска между зоной конденсации и зоной, занятой жидкостью ниже по течению. Были оценены локальные и средние коэффициенты теплоотдачи при конденсации, которые имели значения 10000–55000 Вт/(м² К). Показано,

что безразмерные зависимости средней интенсивности теплоотдачи при пленочной конденсации внутри труб от скорости потока пара на входе в канал, предложенные Каваллини [8], Бойко [9], Шахом [10], согласуются с экспериментом достаточно плохо, можно сказать — только по порядку величины. В [7] отмечено, что разработчики КТТ сталкиваются с проблемой отсутствия достоверных моделей конденсации в трубах малого диаметра.

Действительно, автор работы [11], в которой представлен анализ наиболее известных полуэмпирических соотношений для расчета основных характеристик двухфазного потока конденсации в горизонтальной трубе, приходит к выводу, что результаты расчетов, полученные с использованием соотношений различных исследований, могут сильно различаться. Это связано с тем, что большинство зависимостей было получено при обобщении экспериментальных данных для узкого диапазона исследуемых параметров и конкретных жидкостей. За пределами этого диапазона и для других жидкостей такие соотношения либо оказываются недействительными в целом, либо могут использоваться в качестве оценочных с высокой степенью погрешности.

На фоне этой проблемы представляют интерес исследования Б.Н. Буза и др. [12], в ходе которых были разработаны универсальные теоретические модели, позволяющие проводить расчеты локального теплообмена при различных сочетаниях режимов потока пара и пленки жидкости — турбулентно-турбулентном, турбулентно-ламинарном и т.д., во время полной конденсации пара в горизонтальных трубах. Именно знакомство с исследованиями [12] явилось отправной точкой настоящей работы. Однако в [12] не учитывались такие эффекты, как волнообразование на межфазной поверхности, “восстановление” давления при уменьшении скорости двухфазного потока вследствие конденсации. Также остается открытым вопрос о критическом числе Рейнольдса пленки, при котором осуществляется переход к турбулентному режиму течения жидкости. В [12] критическое число Рейнольдса принято равным 50. В известном справочнике [2] автор соответствующей главы предупреждает читателей, что надежные данные по критическому числу Рейнольдса отсутствуют. Согласно [2], критическое число Рейнольдса, равное 50, является предельным случаем при существенном доминировании сил трения вследствие больших скоростей пара, причем, вероятно, для труб большого диаметра. Для микросканалов диаметром 1–3 мм, согласно [13], переход к турбулентному режиму наблюдается при числах Рейнольдса жидкости, равных или больших 2000. Из-за малого размера канала не только затягивается переход к турбулентному режиму течения, но также затрудняется переход к расслоенному режиму [13].

В настоящей работе предлагается модель конденсации, основанная на вычислении потерь давления на трение с помощью методики Сана и Мишима [14]. Она представляет собой модификацию методики Локхарта–Мартинелли, разработана путем обобщения статистических данных по двухфазному течению в миниканалах. Модель конденсации учитывает восстановление давления вследствие уменьшения скорости пара. В предположении, что конденсат двигается в виде ламинарной пленки с распределением скорости по закону Хагена–Пуазейля [15], вычисляются толщина этой пленки и истинное паросодержание. Благодаря тому, что в предлагаемой модели заложено ограниченное количество эмпирических зависимостей, ее можно считать физически обоснованной для расчета конденсации в условиях невесомости. При наличии силы тяжести для миниканалов предложен способ сопряжения кольцевого режима и расслоенного. Показано, что благодаря использованию данного способа сопряжения результаты расчета и эксперимента по конденсации в конденсаторе миниатюрной контурной тепловой трубы хорошо согласуются.

КОНДЕНСАЦИЯ ПРИ ОТСУТСТВИИ СИЛ ТЯЖЕСТИ

Расчет градиента давления двухфазного потока.

Касательное напряжение на границе раздела фаз и толщина пленки конденсата связаны с градиентом давления при движении двухфазного потока в канале. При отсутствии силы тяжести и в горизонтальных трубах на градиент давления влияют сила вязкого трения и инерция потока [13]:

$$\frac{dp}{dz} = \left(\frac{dp}{dz}\right)_{FR} + \left(\frac{dp}{dz}\right)_{INER},$$

где z – продольная координата, м.

Изменение давления за счет сил инерции следует из закона сохранения количества движения. В канале постоянного диаметра D оно происходит вследствие фазового перехода, т.е. вследствие изменения плотности и скорости двухфазного потока:

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_{INER} = -\frac{d}{dz}(\rho_M u_M^2).$$

При конденсации $\frac{d}{dz}(\rho_M u_M^2) < 0$, $\left(\frac{dp}{dz}\right)_{INER} > 0$.

Таким образом происходит восстановление давления. Во всех проведенных ниже расчетах учет инерционной составляющей приводит к уменьшению среднего коэффициента теплоотдачи и увеличению длины участка конденсации на 11–19%.

Для объемного и массового расходов справедливы соотношения

$$V = V_V + V_L, \quad G = G_V + G_L = \text{const.}$$

Скорость смеси

$$u_M = \frac{V}{S} = \frac{G}{\rho_M S},$$

плотность смеси

$$\begin{aligned} \rho_M &= \frac{G}{V} = \frac{G_V + G_L}{V} = \\ &= \frac{V_V \rho_V + V_L \rho_L}{V} = \varepsilon \rho_V + (1 - \varepsilon) \rho_L, \end{aligned}$$

где $\varepsilon = V_V/V$ – объемное паросодержание; S – площадь сечения канала, м²; ρ – плотность, кг/м³; индексы M , L , V обозначают двухфазную смесь, жидкость и пар. Кроме объемного паросодержания, используется еще массовое паросодержание $x = G_V/G$.

В итоге изменение давления за счет сил инерции можно записать в виде выражений

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dz}\right)_{INER} &= -\frac{d}{dz} \left(\rho_M \left(\frac{G}{\rho_M S} \right)^2 \right) = \\ &= -\frac{G^2}{S^2} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\rho_M} \right) = \frac{G^2}{S^2} \frac{\rho_V - \rho_L}{(\varepsilon \rho_V + (1 - \varepsilon) \rho_L)^2} \frac{d\varepsilon}{dz}. \end{aligned} \quad (1)$$

Составляющая градиента давления за счет вязкого трения сначала рассчитывалась по классической методике Локхарта–Мартинелли в изложении [2]. Идея заключается в том, чтобы связать потери давления на трение для двухфазного потока с потерями давления для газовой и жидкой фазы в условиях движения в канале только одной фазы. Определим числа Рейнольдса для пара и жидкости так, как если бы двигался только пар или только жидкость:

$$\text{Re}_V = \frac{G_V D}{\mu_V S}, \quad \text{Re}_L = \frac{G_L D}{\mu_L S}.$$

По стандартным зависимостям определяется коэффициент сопротивления однофазного потока:

$$\begin{aligned} \text{при } \text{Re} \leq 2000, \quad \xi &= 64/\text{Re}, \\ \text{при } \text{Re} \geq 5000, \quad \xi &= 0.316/\text{Re}^{0.25}, \\ \text{при } 2000 < \text{Re} < 5000, \quad \xi &= \xi_{2000} + \\ &+ \frac{\xi_{5000} - \xi_{2000}}{5000 - 2000} (\text{Re} - 2000) \end{aligned} \quad (2)$$

где ξ_{2000} и ξ_{5000} – коэффициенты сопротивления трения при $\text{Re} = 2000$ и 5000 соответственно.

Определим потери давления однофазного потока пара и жидкости:

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_V = \xi(\text{Re}_V) \frac{\rho_V u_V^2}{2D}, \quad \left(\frac{dp}{dz}\right)_L = \xi(\text{Re}_L) \frac{\rho_L u_L^2}{2D},$$

где $u_V = G_V/(\rho_V S)$, $u_L = G_L/(\rho_L S)$.

Параметр Мартинелли рассчитывается как

$$X = \sqrt{\frac{(dp/dz)_L}{(dp/dz)_V}}$$

Множитель трения двухфазного потока:

$$\Phi^2 = 1 + \frac{C}{X} + \frac{1}{X^2}$$

Для ламинарно-ламинарного потока ($Re_L < 2000$, $Re_V < 2000$) $C = 5$, для ламинарно-турбулентного потока ($Re_L < 2000$, $Re_V > 5000$) $C = 12$. В промежуточном случае ($Re_L < 2000$, $2000 < Re_V < 5000$) применена линейная интерполяция параметра C , аналогично расчету коэффициента сопротивления (2).

В результате определяются потери давления на трение в двухфазном потоке

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_{FR} = \Phi^2 \left(\frac{dp}{dz}\right)_L$$

Начиная с 1949 г., методика Локхарта–Мартинелли постоянно дополнялась и совершенствовалась. Для лучшего согласования расчетных результатов с результатами проведенных экспериментов больше подходит современная методика Сана и Мишима [14], разработанная специально для миниканалов. Она предполагает, что

$$\Phi^2 = 1 + \frac{C}{X^{1.19}} + \frac{1}{X^2},$$

$$C = 1.79 \left(\frac{Re_V}{Re_L}\right)^{0.4} \left(\frac{1-x}{x}\right)^{0.5},$$

где C – параметр режима течения.

По сравнению с методикой Локхарта–Мартинелли методика Сана и Мишима приводит к средним значениям коэффициента теплоотдачи, на 14–20% большим. В представленных ниже результатах расчетов использована методика Сана и Мишима.

Для вычисления градиента давления с учетом инерционной составляющей необходимо знать объемное паросодержание. Предположим, что конденсат движется в виде ламинарной пленки с распределением скорости по закону Хагена–Пуазейля [15]

$$u = \frac{1}{4\mu_L} (r^2 - R^2) \frac{dp}{dz}$$

Здесь $\frac{dp}{dz} < 0$; R – радиус канала, м; r – радиальная координата, м; μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с. Точка $r = R$ соответствует “стенке”, точка $r = 0$ – центру канала, а точка $r = R - \delta$ скорости жидкости на границе раздела фаз:

$$u_\delta = \frac{\delta(\delta - 2R)}{4\mu_L} \frac{dp}{dz}$$

Массовый расход жидкости в ламинарной пленке равен

$$G_L = \int_{R-\delta}^R 2\pi r \rho_L u dr = -\frac{\pi \rho_L \delta^2 (D - \delta)^2}{8\mu_L} \frac{dp}{dz} \quad (3)$$

Разработанный расчетный алгоритм предполагает, что, задавшись G_L и $\frac{dp}{dz}$, можно вычислить толщину пленки по (3)

$$\delta = \frac{D}{2} - \frac{\sqrt{D^2 - 4\sqrt{A}}}{2}, \quad A = -\frac{8\mu_L G_L}{\pi \rho_L \frac{dp}{dz}} \quad (4)$$

Определив δ , вычисляем объемный расход жидкости и объемное паросодержание:

$$V_L = \int_{R-\delta}^R 2\pi r u dr = -\frac{\pi \delta^2 (D - \delta)^2}{8\mu_L} \frac{dp}{dz} \quad (5)$$

$$\varepsilon = \frac{V - V_L}{V} = \frac{\frac{G}{V_L} - \rho_L}{\frac{G}{V_L} - \rho_L + \rho_V} \quad (6)$$

Расчет локального коэффициента теплоотдачи.

Для расчета локального коэффициента теплоотдачи ламинарной пленки используются соотношения из справочника [2], предложенные в [16]. В [2] эти соотношения рекомендованы для конденсации и на вертикальных, и на горизонтальных поверхностях. Их можно записать в виде

$$\alpha = 1.41 Re_L^{-1/2} \frac{\lambda_L \rho_L^{1/2}}{\mu_L} \tau_I^{1/2} \quad (7)$$

$$\tau_I = \frac{D - 2\delta}{4} \frac{dp}{dz} \quad (8)$$

Здесь λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(К·м); τ – касательное напряжение, Па.

Для вычисления коэффициента теплоотдачи можно воспользоваться более простым подходом:

$$\alpha = \frac{K}{\frac{D}{2\lambda_L} \ln\left(\frac{D}{D - 2\delta}\right)} \quad (9)$$

Т.е. при коэффициенте волновой интенсификации теплообмена $K = 1$ коэффициент теплоотдачи определяется термическим сопротивлением пленки конденсата. Для учета интенсификации теплообмена за счет волн при $Re_L > 30.41$ можно ввести поправочный коэффициент, предложенный Кутателадзе [2, 17]:

$$K = 0.8 \left(\frac{Re_L}{4}\right)^{0.11}$$

Отметим, что, когда в приведенных ниже расчетах Re_L достигал максимального значения 180, K составлял 1.22.

Ниже показано, что формулы (7) и (9) приводят практически к идентичным результатам.

Количество тепла, отдаваемого паром стенке трубы на участке длиной dz :

$$dQ = \alpha \pi D dz \Delta T,$$

где $\Delta T = T_{SAT}(p) - T_w$ – температурный напор; индексы SAT , W соответствуют насыщению и стенке.

Уравнения материального баланса:

$$\frac{dG_L}{dz} = \frac{1}{\psi} \frac{dQ}{dz}, \quad G_V = G - G_L,$$

где G – общий массовый расход пара и жидкости, равный начальному расходу пара; ψ – теплота фазового перехода, Дж/кг.

Решая предложенную систему уравнений от входного сечения, в котором $G_L = 0$, до некоторого сечения смыкания пленки, можно получить распределения всех параметров вдоль канала.

Вычислительный алгоритм. Участок конденсации разбивается на небольшие отрезки длиной Δz . В расчетах начальный пространственный шаг задан $\Delta z = 0.1$ мм. Предполагается, что в точке z_i все параметры потока известны. Для определения параметров в точке z_{i+1} выполняется следующая последовательность действий.

1. На участке от z_i до z_{i+1} задается изменение массового расхода пара ΔG_V . Средний расход пара на этом участке $G_V = G_{Vi} - \Delta G_V/2$, расход жидкости $G_L = G_{Li} + \Delta G_V/2$, массовое паросодержание $x = G_V/G$.

2. При известных массовых расходах вычисляется $\left(\frac{dp}{dz}\right)_{FR}$ по методике Сана и Мишима.

3. Задается градиент давления $\frac{dp}{dz}$. При извест-

ных массовых расходах и $\frac{dp}{dz}$ рассчитываются толщина пленки δ , объемный расход пара V и объемное паросодержание ϵ по (4)–(6). Вычисляется

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_{INER} \text{ по (1).}$$

4. Проводится проверка, выполняется ли условие $\frac{dp}{dz} = \left(\frac{dp}{dz}\right)_{FR} + \left(\frac{dp}{dz}\right)_{INER}$. Если условие не вы-

полняется, то задается другой градиент $\frac{dp}{dz}$. Подбор проводится методом деления отрезка пополам. Ес-

ли подобрать $\frac{dp}{dz}$ не удастся, задается другое значение ΔG_V .

5. При известных $\frac{dp}{dz}$ и толщине пленки δ вычисляются касательное напряжение на границе раздела фаз τ_l по (8), коэффициент теплоотдачи α – по (7).

6. Проводится проверка выполнения условия $\Delta G_V = \frac{\pi D \alpha \Delta T \Delta z}{\Psi}$. Если условие не выполняется, задается другое значение ΔG_V . Подбор проводится методом деления отрезка пополам. В том случае, если решение подобрать не удастся на конечном участке конденсации, пространственный шаг уменьшается вдвое. В расчетах этот прием позволяет получить почти полное смыкание пленки. Задано, что решение прекращается, когда $\delta/R > 0.999$, при этом массовое паросодержание уменьшается до величин порядка 10^{-7} .

7. Вычисляются параметры в точке z_{i+1} :

$$G_{Vi+1} = G_{Vi} - \Delta G_V, \quad G_{Li+1} = G_{Li} + \Delta G_V,$$

$$p_{i+1} = p_i - \frac{dp}{dz} \Delta z, \quad T_{i+1} = f(p_{i+1}) \text{ и т.д.}$$

8. Осуществляется переход к следующему пространственному шагу.

Расчет конденсации при отсутствии сил тяжести. Теплофизические свойства аммиака приняты согласно данным [18]. На рис. 1 приведены распределения основных параметров при конденсации аммиака в трубке диаметром 1.5 мм при общем тепловом потоке 60.6 Вт. Температура пара на входе задана равной $t_{V0} = 11.5^\circ\text{C}$, температура стенки $t_w = 3.4^\circ\text{C}$. Конденсация происходила в условиях невесомости. Общая длина участка конденсации составила $z_c = 529.2$ мм. Вычислялся средний по длине коэффициент теплоотдачи $\bar{\alpha} = \frac{1}{z_c} \int_0^{z_c} \alpha dz = 2995 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$. Отметим, что с хорошей точностью

$$\bar{\alpha} \approx \frac{Q}{\pi D z_c (T_{V0} - T_w)},$$

поскольку текущая температура пара отличается от T_{V0} крайне незначительно.

На рис. 1а представлена динамика изменения давления вдоль канала. Штриховой линией показано, как менялось бы давление при движении чистого пара без конденсации. На рис. 1б по левой шкале приведена скорость пара u_V , если бы только пар занимал весь канал, а также действительная расходная скорость пара:

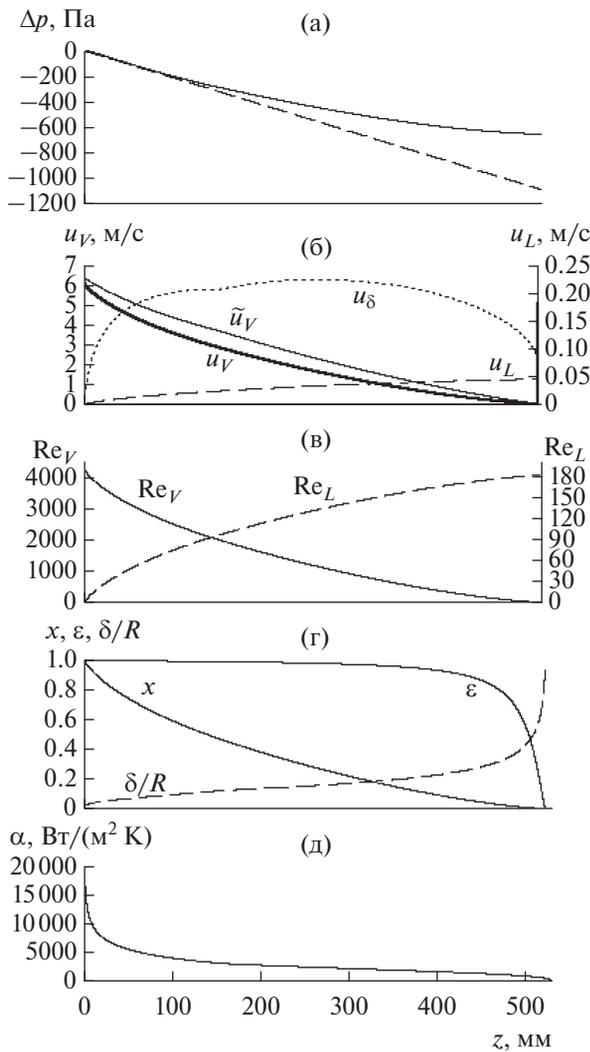


Рис. 1. Изменение вдоль канала при $D = 1.5$ мм, $t_{V0} = 11.5^\circ\text{C}$, $t_W = 3.4^\circ\text{C}$, $Q = 60.6$ Вт (невесомость, аммиак): (а) – давления (сплошная кривая) и изменения давления при движении чистого пара без конденсации (штриховая кривая); (б) – скоростей пара и жидкости; (в) – чисел Рейнольдса пара и жидкости; (г) – массового и объемного паросодержания, относительной толщины пленки конденсата; (д) – локального коэффициента теплоотдачи.

$$\tilde{u}_V = \frac{4G_V}{\pi(D - 2\delta)^2 \rho_V}$$

На рис. 1б по правой шкале приведены скорость жидкости u_L и скорость жидкости на межфазной границе u_δ . На рис. 1в – числа Рейнольдса пара и конденсата (по правой шкале). Большая часть участка конденсации (около 3/4) пар движется при ламинарном режиме течения. На рис. 1г показано массовое и объемное паросодержание, а также относительная толщина конденсатной пленки. Отметим сильную нелинейность процесса:

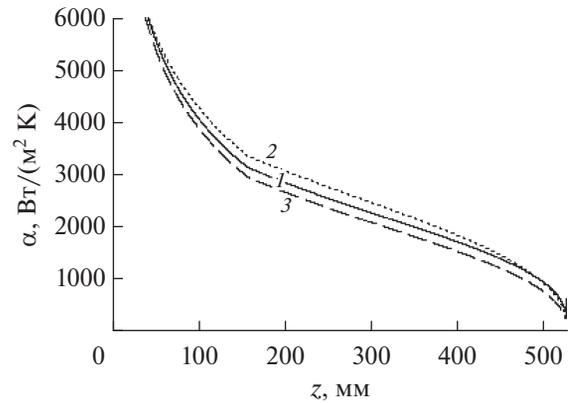


Рис. 2. Изменение вдоль канала локального коэффициента теплоотдачи: 1 – расчет по (7), 2 – (9), 3 – (9) при $K = 1$.

сначала толщина пленки медленно нарастает, а объемное паросодержание медленно уменьшается, затем на конечном участке конденсации объемное паросодержание быстро падает, а толщина пленки быстро растет. Наблюдается как бы «заклопывание» парового канала. На рис. 1д приведена зависимость коэффициента теплоотдачи. В начале процесса он почти достигает 20000 Вт/(м² К), но затем быстро уменьшается. На рис. 2 коэффициент теплоотдачи приведен в увеличенном масштабе. Хорошее согласование результатов, полученных по (7) и (9), подтверждает обоснованность обоих способов расчета.

Для сравнения на рис. 3, аналогично рис. 1, приведены распределения основных параметров конденсации пара при общем тепловом потоке 20.0 Вт (в 3 раза меньше), температуре пара $t_{V0} = 12.0^\circ\text{C}$, температуре стенки $t_W = 0^\circ\text{C}$. Общая длина участка конденсации составила $z_c = 134.9$ мм; средний коэффициент теплоотдачи $\bar{\alpha} \approx 2622$ Вт/(м² К).

КОНДЕНСАЦИЯ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ МИНИКАНАЛЕ ПРИ НАЛИЧИИ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ

В обычных каналах по мере конденсации пара его скорость и динамическое воздействие на жидкостную пленку уменьшаются, а роль силы тяжести становится доминирующей. Возникает асимметрия пленки. Конденсация начинается в так называемом расслоенном режиме течения. В пределе практически неподвижный пар конденсируется в верхней части сечения трубы и стекает по стенкам вниз. При расслоенном режиме течения для определения среднего по периметру коэффициента теплоотдачи используем подход Чато [19]:

$$\alpha_{STR} = \Omega^4 \sqrt{\frac{g \Psi \rho_L (\rho_L - \rho_V) \lambda_L^3}{\mu_L D \Delta T}}$$

где g – ускорение свободного падения. В [20] показано, что параметр расслоенного режима двухфазного течения Ω можно достаточно просто связать с объемным паросодержанием ε :

$$\Omega = 0.728\varepsilon^{3/4}.$$

Далее коэффициент теплоотдачи при отсутствии силы тяжести, т.е. при кольцевом режиме течения, обозначен α_A . Коэффициент теплоотдачи при расслоенном течении α_{STR} достаточно высокий по сравнению с α_A на конечном участке конденсации при большой толщине конденсатной пленки.

Сравнение результатов расчета с экспериментом показало, что критерий перехода от кольцевого к расслоенному течению [2, 20] оказался непригоден. Это связано с тем, что, как выше упоминалось, в миниканалах переход к расслоенному режиму затруднен. Однако экспериментальные значения коэффициента теплоотдачи все же оказываются выше, чем значения, рассчитанные при отсутствии силы тяжести. Поэтому переход от кольцевого режима к расслоенному режиму течения все-таки происходит. В рамках гипотезы для миниканалов в качестве критерия перехода предлагается использовать отношение динамического напора пара $\rho_V \tilde{u}_V^2 / 2$ к силе тяжести в предположении кольцевой пленки:

$$\Gamma = \frac{\rho_V \tilde{u}_V^2}{2(\rho - \rho_V) g \delta}.$$

Очевидно, что если $\Gamma \gg 1$, то режим течения кольцевой, силой тяжести можно пренебречь, коэффициент теплоотдачи $\alpha \approx \alpha_A$. Если $\Gamma \ll 1$, то режим течения расслоенный и $\alpha \approx \alpha_{STR}$. Принимаем:

$$\text{если } \Gamma > 2, \text{ то } \alpha = \alpha_A; \quad (10)$$

$$\text{если } \Gamma < \frac{1}{2}, \text{ то } \alpha = \alpha_{STR}; \quad (11)$$

$$\text{если } \frac{1}{2} \leq \Gamma \leq 2, \quad (12)$$

$$\text{то } \alpha = \alpha_{STR} - (\alpha_{STR} - \alpha_A) \frac{\Gamma - 0.5}{1.5}.$$

При расчете конденсации в условиях с наличием силы тяжести в разработанную ранее модель вводится коэффициент теплоотдачи, определяемый согласно (10)–(12).

Распределения параметров вдоль трубы при наличии силы тяжести для случая с тепловым потоком 60.6 Вт приведены на рис. 4. Сравнивая рис. 1 и 4, можно отметить, что на конечном участке конденсации, когда скорость пара мала, происходит резкий рост коэффициента теплоотдачи. Такая картина является типичной для тепловых нагрузок от 20 до 60 Вт. По-видимому, термическое сопротивление толстой симметричной

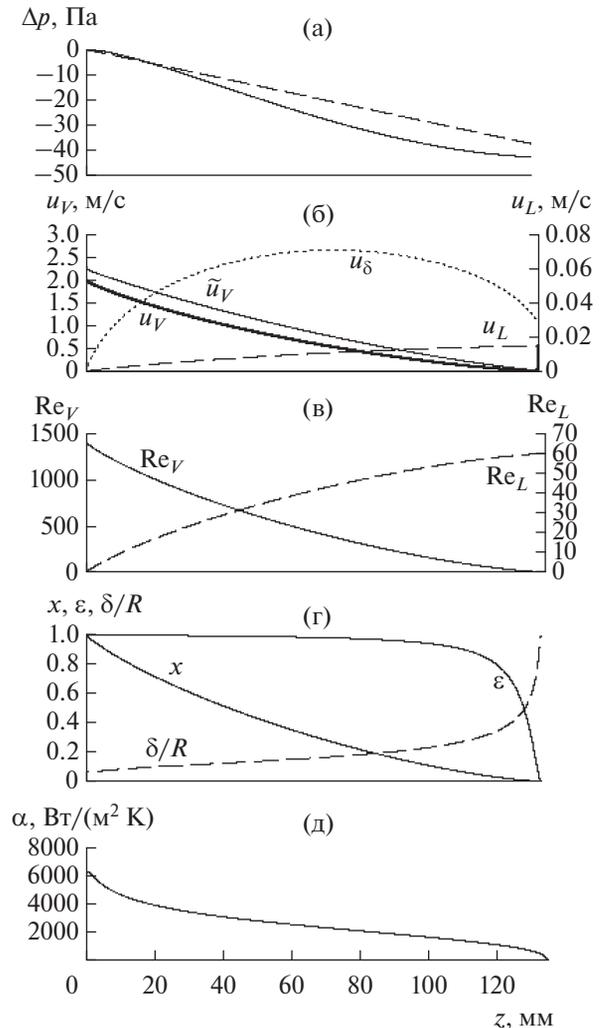


Рис. 3. Изменение вдоль канала при $D = 1.5$ мм, $t_{V0} = 12^\circ\text{C}$, $t_W = 0^\circ\text{C}$, $Q = 20$ Вт (аммиак невесомость): (а) – давления (сплошная кривая) и изменения давления при движении чистого пара без конденсации (штриховая кривая); (б) – скоростей пара и жидкости; (в) – чисел Рейнольдса пара и жидкости; (г) – массового и объемного паросодержания, относительной толщины пленки конденсата; (д) – локального коэффициента теплоотдачи.

кольцевой пленки на конечном участке конденсации при отсутствии силы тяжести значительно выше, чем термическое сопротивление в случае расслоенного течения, когда пар конденсируется в верхней части сечения трубы и конденсат стекает по стенкам вниз. Сила тяжести, которая вызывает асимметрию конденсатной пленки, здесь является фактором интенсификации теплообмена. В результате средний по длине коэффициент теплоотдачи увеличивается с 2995 до 3700 Вт/(м² К), т.е. на 23.5%, длина участка конденсации при наличии силы тяжести сокращается на столько же.

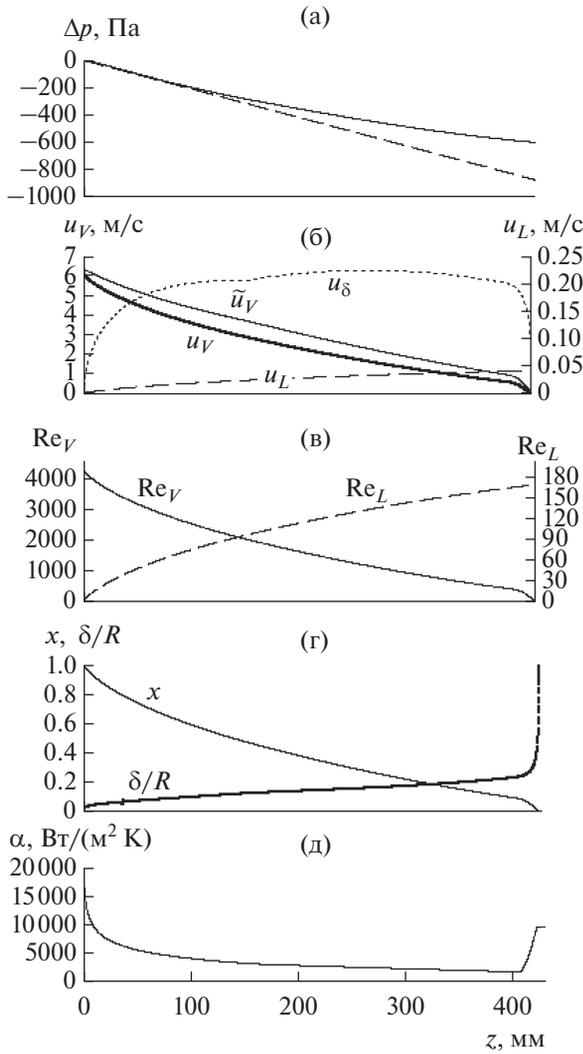


Рис. 4. Изменение вдоль канала при $D = 1.5$ мм, $t_{V0} = 11.5^\circ C$, $t_W = 3.4^\circ C$, $Q = 60.6$ Вт, наличии силы тяжести (аммиак): (а) – давления (сплошная кривая) и изменения давления при движении чистого пара без конденсации (штриховая кривая); (б) – скоростей пара и жидкости; (в) – чисел Рейнольдса пара и жидкости; (г) – массового паросодержания, относительной толщины пленки конденсата; (д) – локального коэффициента теплоотдачи.

Конечный участок конденсации, где появляются расслоенное течение и рост теплоотдачи, достаточно короткий. “Захлопывание” парового канала наиболее ярко выражено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ

На рис. 5 приведена схема экспериментальной КТТ. Она представляет собой замкнутый контур, состоящий из капиллярного насоса-испарителя с компенсационной полостью, конденсатора, кон-

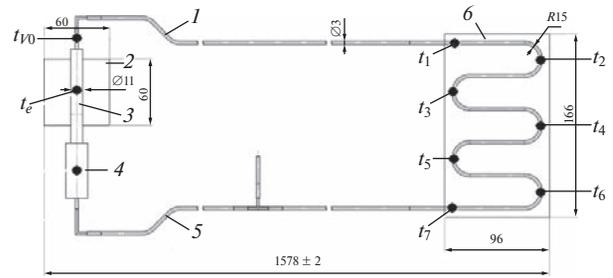


Рис. 5. Экспериментальная контурная тепловая труба: 1 – паропровод, 2 – термоплата испарителя, 3 – испаритель, 4 – компенсационная полость, 5 – конденсаторовод, 6 – радиатор; кружки – размещение термопар в контрольных точках.

денсаторовода и паропровода. Термоплата испарителя – это алюминиевая пластина толщиной 6.5 мм, на которую устанавливается тепловыделяющее оборудование. Конденсатор выполнен в виде змеевика из стальной трубки с внешним диаметром 2 мм и толщиной стенки 0.25 мм, впаянный в алюминиевую пластину длиной 165 мм, шириной 96 мм и толщиной 3 мм. Конденсатор и пластина представляют собой радиатор КТТ. В экспериментах к радиаторной пластине прикреплялся прямоугольный П-образный жидкостный теплообменный аппарат для ее охлаждения. Из-за большой толщины пластины радиатора и высокой теплопроводности алюминия считается, что она имеет однородную по пространству температуру t_W . Температура испарителя t_e является главной функциональной характеристикой КТТ, которая близка температуре пара, выходящего из него t_{V0} . К поверхности трубки конденсатора приклеено семь датчиков температуры $t_1 - t_7$ на расстоянии 8, 98, 195, 292, 389, 486 и 576 мм вдоль трубки конденсатора от ее начала. Использовались миниатюрные платиновые термометры сопротивления ТМ-344, погрешность которых не выше $\pm 0.1^\circ C$.

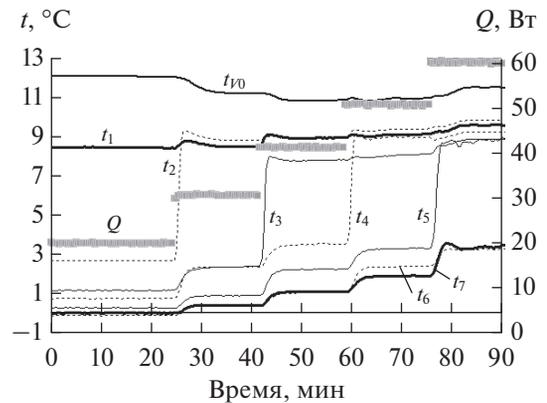


Рис. 6. Тепловая нагрузка на испаритель КТТ и температурно-временная зависимость при изменении тепловых нагрузок.

Длина участка конденсации и средний коэффициент теплоотдачи при экспериментальных значениях t_{V0} , t_W , Q в невесомости и в наземных условиях

Q , Вт	t_{V0} , °С	t_W , °С	Невесомость		Наземные условия	
			z_C , мм	α , Вт/(м ² К)	z_C , мм	α , Вт/(м ² К)
20.0	12.0	0.0	135	2622	86	4108
30.6	11.2	0.4	223	2629	161	3740
41.2	10.8	1.1	321	2803	246	3659
50.6	10.9	2.2	424	2909	335	3676
60.6	11.5	3.4	529	2995	429	3694

В ходе испытаний ступенчато задавалась тепловая нагрузка на испаритель Q примерно от 20 до 60 Вт (см. таблицу, рис. 6) с шагом около 10 Вт и выдержкой 15–20 мин. За это время параметры устанавливались. Условия охлаждения конденсатора строго не контролировались. При увеличении тепловой нагрузки до максимального значения его температура повысилась примерно от 0°С до 3°С. Температура испарителя и температура пара t_{V0} в процессе эксперимента мало изменялись (от 11 до 12°С) из-за саморегуляции КТТ, которая работала в режиме переменной тепловой проводимости. Испытания проводились в климатической камере. Температура окружающей среды поддерживалась на уровне 10–12°С и была близка к температуре испарителя. Поэтому можно считать, что пар при движении по паропроводу не перегревался и не начинал конденсироваться. Начальная температура пара принята по показаниям датчика t_{V0} . Температура радиатора t_W установлена по средним показаниям двух последних термопар t_6 и t_7 : $t_W = t_6/2 + t_7/2$. Отметим, что датчики температуры t_1 – t_7 показывают не температуру среды, движущейся в трубке, а температуру поверхности трубки. Поэтому температура t_1 оказывается несколько ниже, чем t_{V0} из-за теплопроводности. На рис. 6 показано изменение температур t_{V0} и t_1 – t_7 в течение эксперимента. Видно, как с каждой ступенькой увеличения тепловой нагрузки показания датчиков t_2 – t_5 поочередно возрастают.

С использованием представленной выше модели конденсации при наличии силы тяжести проведены расчеты для пяти установившихся режимов с различной тепловой нагрузкой. Задавались экспериментальные значения параметров t_{V0} , t_W , Q . В таблице приведены результаты данных расчетов: длина участка конденсации z_C и средний коэффициент теплоотдачи $\bar{\alpha}$. В таблице приведены также результаты расчетов для конденсации в отсутствие сил тяжести при таких же условиях. В невесомости с увеличением мощности средний коэффициент теплоотдачи посте-

пенно возрастал с 2622 до 2995 Вт/(м² К). При наличии силы тяжести, наоборот, максимальный коэффициент теплоотдачи соответствует случаю

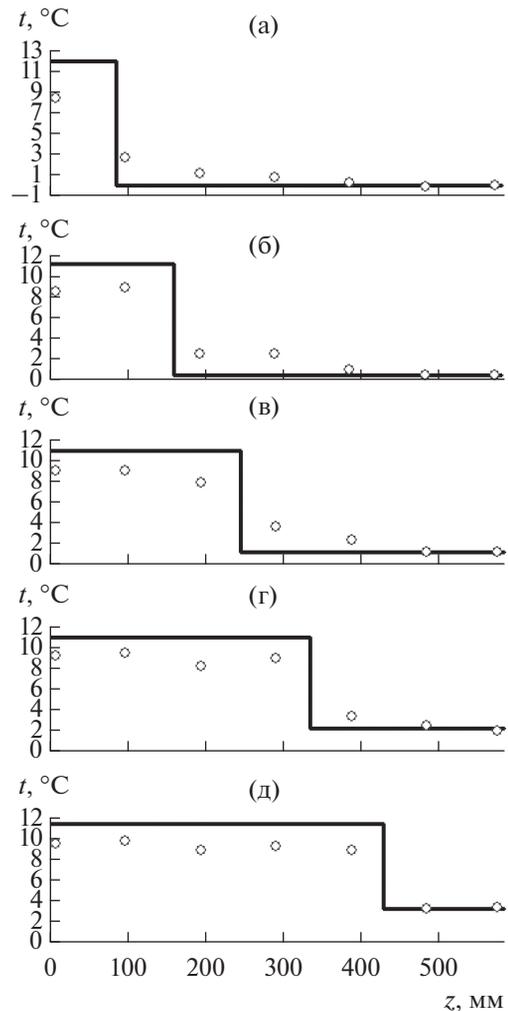


Рис. 7. Экспериментальное и расчетное распределение температур вдоль трубки конденсатора при установившихся режимах: кружки – показания датчиков температуры t_1 – t_7 ; (а) – $Q = 20$ Вт, (б) – 30.6, (в) – 41.2, (г) – 50.6, (д) – 60.6.

с минимальной мощностью. Примерно при 40 Вт коэффициент теплоотдачи достигает минимума и начинает немного возрастать при 50 и 60 Вт. В диапазоне от 30 до 60 Вт можно считать коэффициент теплоотдачи при наличии силы тяжести примерно равным $3700 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$. В этом диапазоне он почти на 30% выше, чем в невесомости. Таким образом, наличие силы тяжести является фактором, усиливающим теплообмен, что необходимо учитывать при проектировании КТТ космического назначения.

На рис. 7 представлено распределение температур по длине конденсаторной трубки для пяти установившихся режимов по показаниям датчиков t_1-t_7 . По положению наибольшего градиента температуры по длине конденсаторной трубки можно определить положение границы окончания конденсации. На рис. 7 также отображены расчетные результаты таблицы для наземных условий. Расчетное распределение температуры строится несколько условно. На отрезке от нуля до z_c (где происходит конденсация до смыкания пленки) принято, что температура равна t_{V0} , а затем скачком температура падает до t_w . Рис. 7 показывает хорошее согласование результатов расчета и эксперимента по определению длины участка конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана физико-математическая модель конденсации при кольцевом режиме течения, когда влияние силы тяжести пренебрежимо мало. Модель конденсации основана на вычислении потерь давления на трение с помощью методики Сана и Мишима, разработанной для миниканалов. Учтено восстановление давления вследствие уменьшения скорости пара. В предположении, что конденсат движется в виде ламинарной пленки с распределением скорости по закону Хагена–Пуазейля, вычисляются ее толщина и истинное паросодержание. Показано, что локальный коэффициент теплоотдачи можно вычислять по эмпирической формуле, а также как термическое сопротивление пленки конденсата. Предложен метод сопряжения данной модели с моделью конденсации при расщепленном течении жидкости, когда сила тяжести начинает играть доминирующую роль.

2. Расчетные результаты по определению среднего коэффициента теплоотдачи и длины участка конденсации при наличии силы тяжести хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными в миниатюрной аммиачной контурной тепловой трубе в климатической камере.

3. Наличие силы тяжести является фактором, усиливающим теплообмен и увеличивающим средний коэффициент теплоотдачи. Это необходимо учитывать при проектировании КТТ космического назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майданик Ю.Ф., Ферштатер Ф.Г., Пастухов В.Г. Контурные тепловые трубы: разработка, исследование, элементы инженерного расчета. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. 52 с.
2. Справочник по теплообменникам. В 2-х т. Т. 1 / Пер. с англ. Под ред. Петухова Б.С., Шикова В.К. М.: Энергоатомиздат, 1987. 560 с.
3. Guohui Zhou, Ji Li. Two-phase Flow Characteristics of a High Performance Loop Heat Pipe with Flat Evaporator under Gravity // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 117. P. 1063.
4. Kaifen Yan, Nanxi Li, Runze Zhao et al. Visualization Study on the Condensation in a Propylene Loop Heat Pipe Operating at Condenser Temperatures between 153 and 283 K // Appl. Thermal Eng. 2021. V. 185. 116349.
5. Dobson M.K., Chato J.C. Condensation in Smooth Horizontal Tubes // Heat Transfer. 1998. V. 120. P. 193.
6. Akers W.W., Deans H.A., Crosser O.K. Condensing Heat Transfer within Horizontal Tubes // Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1959. V. 55. P. 171.
7. Chernysheva M.A., Vershinin S.V., Maydanik Yu.F. Heat Transfer During Condensation of Moving Steam in a Narrow Channel // Int. J. Heat Mass Transfer. 2009. V. 52. P. 2437.
8. Cavallini A., Zecchin R. Heat Transfer and Pressure Drop in Forced Convection Condensation Inside Tubes // Proc. I.I.R. Joint Meeting of Commissions B1 and B2. Freudenstadt, Germany, 1972. P. 139.
9. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975. С. 263.
10. Shah M.M. A General Correlation for Heat Transfer During Film Condensation Inside Pipes // Int. J. Heat Mass Transfer. 1979. V. 22. P. 547.
11. Mishkinis D., Ochterbeck J.M. Analysis of Tubeside Condensation in Microgravity and Earth-normal Gravity // Proc. 5th Minsk Int. Seminar "Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators", Minsk, Belarus, 2003. P. 36.
12. Буз В.Н., Горин В.В., Гоголь Н.И. Моделирование полной конденсации пара внутри трубы // IV Рос. нац. конф. по теплообмену. 2006. С. 57.
13. Ховалыг Д., Бараненко А.В. Методы расчета градиента давления двухфазного потока при течении в малых каналах // Вестник Международной академии холода. 2012. № 1. С. 3.
14. Sun L., Mishima K.A. Evaluation Analysis of Prediction Methods for Two-phase Flow Pressure Drop in Minichannels // Int. J. Multiphase Flow. 2009. V. 35. № 1. P. 47.
15. Попов Д.Н., Панаиотти С.С., Рябинин М.В. Гидромеханика. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. 383 с.
16. Butterworth D. Simplified Methods for Condensation on a Vertical Surface with Vapour Shear. UKAEA Rept. AERE-R9683, 1981.
17. Кутамеладзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Машгиз, 1962. 460 с.
18. Варафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
19. Chato J.C. Laminar Condensation Inside Horizontal and Inclined Tubes // ASHRAE J. 1962. V. 4. № 2. P. 52.
20. Jaster H., Kosky P.G. Condensation Heat Transfer in a Mixed Flow Regime // Int. J. Heat Mass Transfer. 1976. V. 19. P. 95.

УДК 621.352: 546.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО УТИЛИЗАЦИОННОГО ЦИКЛА В СОСТАВЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОТОННО-ОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

© 2023 г. А. З. Жук, П. П. Иванов*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2021 г.

После доработки 29.05.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Предложена математическая модель для металлгидридной установки, которая может быть использована для утилизации низкопотенциального тепла. В качестве примера источника низкопотенциального тепла рассмотрен топливный элемент типа НТ PEMFC с высокотемпературной протонно-обменной мембраной на основе полибензимидазола, легированного фосфорной кислотой, с диапазоном рабочих температур 120–200°C. При температурах около нижней границы рабочего диапазона металлгидридный утилизационный цикл выглядит предпочтительнее традиционного цикла Ренкина.

DOI: 10.31857/S0040364423010088

ВВЕДЕНИЕ

Принцип действия металлгидридных термосорбционных компрессоров основан на способности металлгидридов поглощать водород при низком давлении и выделять его при высоком. Поглощение водорода гидридообразующим материалом сопровождается выделением теплоты адсорбции, а выделение водорода – подводом теплоты десорбции. В процессе сжатия происходит преобразование тепла в потенциальную энергию сжатого водорода. Если замкнуть циркуляцию водорода расширительной машиной, преобразующей потенциальную энергию сжатого водорода в механическую работу, такую расширенную установку можно рассматривать как гидридную тепловую машину для преобразования тепла в механическую работу [1]. При использовании различных гидридообразующих материалов температурный режим гидридной машины может быть согласован с температурным режимом источников низкопотенциального тепла, например, выхлопных газов газотурбинных установок и двигателей внутреннего сгорания [2].

В настоящей работе представлена упрощенная модель металлгидридного утилизационного цикла, и с ее помощью исследована возможность повышения термодинамической эффективности топливного элемента с высокотемпературной протонно-обменной мембраной (НТ PEMFC) с диапазоном рабочих температур 120–200°C.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО ЦИКЛА УТИЛИЗАЦИИ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОГО ТЕПЛА

Простейшая система нуль-мерных нестационарных дифференциальных уравнений для описания процессов сорбции/десорбции водорода металлической фазой выписана в [3]:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Q}{V_{\max}}, \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\rho_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} Q \Delta H + q_a \right) / (C_{p, \text{MH}} m_{\text{MH}}), \quad (2)$$

где X – относительная насыщенность металлгидрида водородом; T – температура металлгидрида (К); Q – объемный расход водорода (м³/с); m_{MH} – масса металла (кг); $C_{p, \text{MH}}$ – теплоемкость металла (Дж/(кг К)); V_{\max} – максимальная водородоемкость данной массы металла (м³); ρ_{H_2} , M_{H_2} – плотность (кг/м³) и молекулярный вес (кг/моль) водорода; ΔH – тепловой эффект реакции сорбции/десорбции (Дж/(моль H₂)); q_a – отвод/подвод тепла (Вт).

Равновесное давление в процессе десорбции в зависимости от температуры и насыщенности определяется уравнением Вант Гоффа

$$\frac{P_s}{P_0} = \exp \left[\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} + \varphi(X) \right],$$

где P_s – равновесное давление (МПа); P_0 – атмосферное давление (МПа); ΔS – энтропий-

ный эффект реакции сорбции/десорбции (Дж/(К моль)); R – универсальная газовая постоянная (Дж/(К моль)); $\varphi(X)$ – экспериментальная изотерма, которая приведена в [3] для сплава $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$. Там же представлены все константы уравнений (1), (2), соответствующие эксперименту, приведена и величина гистерезиса – превышение давления абсорбции над давлением десорбции:

$$\ln \frac{P_{s,a}}{P_{s,d}} = \varphi_h,$$

где φ_h – гистерезис.

В работе [4] описан четырехтактный процесс работы металлгидридного термосорбционного компрессора, который в терминах системы уравнений (1), (2) можно идеализировать следующим образом:

1) водород изотермически сорбируется металлической фазой при низкой температуре T_1 , при этом относительная насыщенность металлгидрида в соответствии с уравнением (1) растет с X_1 до X_2 ;

2) металлгидрид нагревается при $X = X_2$ с низкой температуры T_1 до высокой температуры T_2 , что сопровождается сжатием водорода;

3) происходит десорбция водорода из металлгидрида при высокой температуре T_2 с отбором водорода высокого давления, при этом относительная насыщенность металлгидрида падает с X_2 до X_1 в соответствии с (1);

4) металлическая фаза охлаждается при $X = X_1$ и достигает первоначальной низкой температуры T_1 .

Особенность этого цикла в том, что все такты описываются только одним уравнением. Для тактов 1 и 3 – это уравнение (1), а для тактов 2 и 4 – уравнение (2), причем его упрощенная версия, потому что в этих тактах расход водорода равен нулю ($Q = 0$):

$$\frac{dT}{dt} = q_a / (C_{p,МН} m_{МН}).$$

В первом такте по мере роста насыщенности вдоль изотермы растет равновесное давление в металлгидриде. Оно максимально при $X = X_2$. Предположим, что для обеспечения процесса сорбции давление в хранилище водорода должно быть на 10% больше данного давления. Величина давления в хранилище P_1 важна, потому что в режиме преобразования тепла в механическую энергию десорбируемый в такте 3 водород возвращается в хранилище, отработав перепад давлений P_s/P_1 , например, в поршневой расширительной машине.

Металлгидридный термосорбционный компрессор вместе с устройством преобразования потенциальной энергии сжатого водорода в механическую энергию представляет собой тепловую

машину, основными характеристиками которой являются количество подводимого и отводимого тепла и производимой механической работы. Когда она выступает как утилизационный цикл в рамках совместной работы с другим процессом или с другой тепловой машиной, возникает вопрос о стационарном режиме гибридной установки при циклической работе металлгидридного устройства. В настоящей работе используется простейший подход к решению этого вопроса, когда мощностные характеристики термосорбционного цикла определяются делением количеств тепла и работы за цикл на продолжительность цикла. Практически квазистационарный процесс можно реализовать с помощью множества сдвинутых по фазе металлгидридных устройств.

Важнейшей выходной характеристикой термосорбционного компрессора в режиме утилизационного цикла являются TQ -диаграммы для источников и стоков тепла. Эти диаграммы, рассчитанные по предложенной модели с использованием констант и изотермы десорбции из [3], представлены на рис. 1. В режиме утилизационного цикла стоку тепла соответствует синий цвет – левая и верхняя стороны параллелограмма, а источнику – зеленый цвет – нижняя и правая стороны параллелограмма.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОТОННО- ОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ (НТ РЕМФС)

Расчетная схема, соответствующая нуль-мерной термодинамической модели топливного элемента с высокотемпературной протонно-обменной мембраной (НТ РЕМФС), показана на рис. 2. Рабочие тела – топливо и окислитель на входе в топливный элемент (позиции 4, 3), остаток топлива и воздух, разбавленный продуктами окисления (в простейшем случае, когда топливо – водород, это водяной пар) (позиции 5, 6), характери-

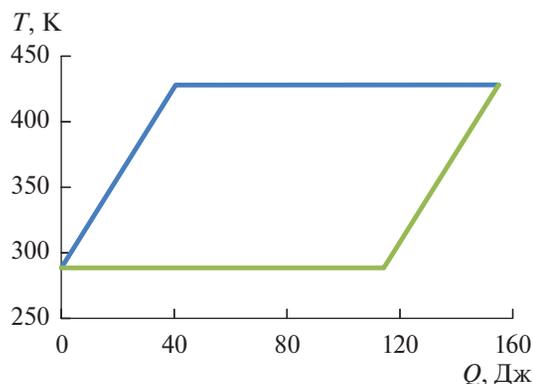


Рис. 1. TQ -диаграммы для источников и стоков тепла в металлгидридном цикле.

зуются расходом, температурой, давлением, энтальпией, энтропией и составом:

$$W \equiv \{m, T, p, h, s, [\text{состав}]\}. \quad (3)$$

Здесь W – идентификатор произвольного рабочего тела.

В рассматриваемой простой модели давление во всех точках схемы одинаково, температура равна рабочей температуре во всех точках, прилегающих к собственно топливному элементу (3–7 на рис. 2), и температуре окружающей среды в точках, отделенных от топливного элемента теплообменниками 1, 2, 8.

Закон сохранения массы реализуется следующими соотношениями:

$$W_m^3 = \alpha \sigma W_m^4, \quad (4)$$

$$W_m^{\text{H}_2} = k_F W_m^4, \quad (5)$$

$$W_m^{\text{O}_2} = \frac{M^{\text{O}_2}}{2M^{\text{H}_2}} W_m^{\text{H}_2}, \quad (6)$$

$$W_m^{\text{H}_2\text{O}} = W_m^{\text{H}_2} + W_m^{\text{O}_2}, \quad (7)$$

$$W_m^5 = (1 - k_F) W_m^4, \quad (8)$$

$$W_m^6 = W_m^3 - W_m^{\text{O}_2} + W_m^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (9)$$

Здесь верхние индексы обозначают рабочие тела в соответствующих точках схемы (рис. 2), исключение – виртуальные (обменные) рабочие тела, обозначенные формулами молекулы; нижний индекс m и h – расход и энтальпия соответствующего рабочего тела; α – коэффициент избытка окислителя; σ – стехиометрический коэффициент; k_F – коэффициент использования топлива; M^{O_2} , M^{H_2} – молекулярные веса.

Закон сохранения энергии реализуется в определениях энтальпийного и энтропийного эффектов электрохимической реакции (ΔH и ΔS) и эффекта по функции Гиббса ΔG :

$$\Delta H = W_m^5 W_h^5 + W_m^6 W_h^6 - W_m^3 W_h^3 - W_m^4 W_h^4, \quad (10)$$

$$\Delta S = W_m^5 W_s^5 + W_m^6 W_s^6 - W_m^3 W_s^3 - W_m^4 W_s^4, \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (12)$$

Если каким-либо образом известна величина коэффициента нагрузки k , определяющего выходную электрическую мощность реакции по формуле

$$P^{\text{el}} = -k \Delta G, \quad (13)$$

то уравнений (3)–(13) и определения тепловой мощности реакции

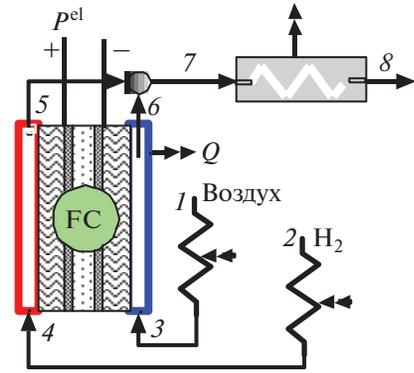


Рис. 2. Расчетная схема НТ PEMFC.

$$Q = \Delta H - P^{\text{el}} \quad (14)$$

достаточно для расчета термодинамической эффективности процессов преобразования энергии в гибридных схемах, частью которых может являться схема топливного элемента типа НТ PEMFC (рис. 2). В этом случае термодинамический КПД η_T и электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической реакции E_0 непосредственно в расчетах не участвуют:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}, \quad (15)$$

$$E_0 = \frac{-\Delta G M^{\text{H}_2}}{2F k_F W_m^3}.$$

Естественный источник получения информации о величине коэффициента нагрузки k – это экспериментальные работы, где обязательно приводятся вольт-амперные характеристики конкретного типа топливного элемента, из которых можно выбрать характерные значения плотности тока j и рабочего напряжения ячейки V_c . В этой ситуации по ЭДС определяется k :

$$k = V_c / E_0,$$

и проводится термодинамический анализ с помощью уравнений (3)–(14).

Значение коэффициента нагрузки k для выполнения термодинамического анализа по изложенному алгоритму может быть получено также с помощью физического моделирования топливного элемента. По результатам работы [5] коэффициент нагрузки для высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной в температурном диапазоне 403–463 К можно аппроксимировать линейной функцией температуры

$$k = 0.58 - 0.001(T - 403). \quad (16)$$

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ С ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ И С УТИЛИЗАЦИОННЫМ БЛОКОМ

Доля энтальпийного эффекта электрохимической реакции, которая преобразуется в электричество, равна, согласно (13) и (15), $k\eta_T$. Для реакции водорода с кислородом термодинамический КПД η_T довольно высок, около 0.9. Но, имея в виду значения коэффициента нагрузки (16), можно сказать, что топливный элемент с высокотемпературной протонно-обменной мембраной генерирует электрическую и тепловую мощность приблизительно пополам, и поэтому есть смысл заниматься утилизацией этого тепла. Ситуация с низкотемпературными PEMFC другая, так как генерируемое тепло просто записывается в разряд потерь вследствие слишком низкой температуры, по крайней мере, с точки зрения производства электроэнергии.

Расчетная схема НТ PEMFC на рис. 2 показывает теплообменники на линиях подвода топлива и окислителя – 2–4 и 1–3. Они получают тепло от охлаждения продуктов сгорания в теплообменнике 7–8. Термодинамическая модель рассмотрена выше при постоянной температуре, поэтому температура топлива и окислителя на входе в ячейку должна быть равна рабочей температуре реакции. Это значит, что температура продуктов сгорания на входе в теплообменник 7 должна быть выше рабочей температуры на величину больше минимального температурного напора. Расчеты показывают, что минимальный температурный напор 35 К обеспечивается снижением коэффициента использования топлива с 1 до приблизительно 0.95 и дожиганием остатка топлива при смешении в точке 7 с потоком окислителя.

Оптимизация гибрида “топливный элемент с утилизационным блоком” производится с помощью суммарных TQ -диаграмм для источников и стоков тепла. Основной сток тепла в этой системе происходит в утилизационный блок. Увеличивая расход рабочего тела в утилизационном блоке, можно двигать абсциссы диаграммы стока вправо в стремлении принять больше тепла от источников. Но надо соблюдать условие, чтобы минимальный температурный напор между суммарными TQ -диаграммами для источников и стоков тепла был не меньше заданной величины (здесь 35 К).

На рис. 3 представлены суммарные TQ -диаграммы источников и стоков тепла для схем утилизации тепла от топливного элемента паротурбинным блоком (1, 3) и металлгидридным утилизационным блоком (2, 4). Паротурбинный блок является наиболее традиционным компонентом гибридных энергетических установок. К тому же имеются хорошие программы аппроксимации теплофизических свойств воды и водяного пара, необходимых для расчета цикла Ренкина [6].

Левые наклонные и горизонтальные участки диаграмм одинаковы для обоих вариантов, причем диаграммы эквидистантны по температурной оси. Металлогидридный блок участвует в формировании TQ -диаграммы источников, поэтому кривая 2 уходит вправо относительно кривой 1, которая сформирована исключительно в пределах схемы рис. 2. Благодаря регулярному характеру диаграмм на рис. 1 эквидистантность диаграмм 2 и 4 сохраняется и на этом участке. В случае цикла Ренкина правая наклонная часть диаграммы стоков складывается из нагрева реагентов и воды до точки кипения. Здесь производные диаграмм 1 и 3 сильно отличаются, и минимальный температурный напор между диаграммами образуется в правой нижней части рисунка в процессе управления абсциссами диаграммы стоков с помощью расхода рабочего тела турбины.

На рис. 4 металлгидридный утилизационный цикл сравнивается с циклом Ренкина по КПД и по

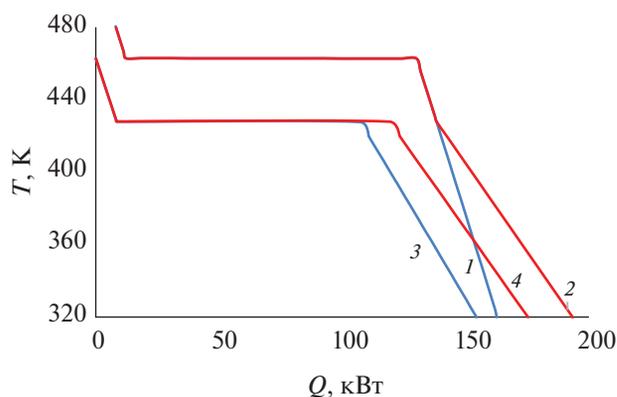


Рис. 3. Суммарные TQ -диаграммы источников и стоков тепла для паротурбинного (1, 3) и металлгидридного (2, 4) утилизационных циклов.

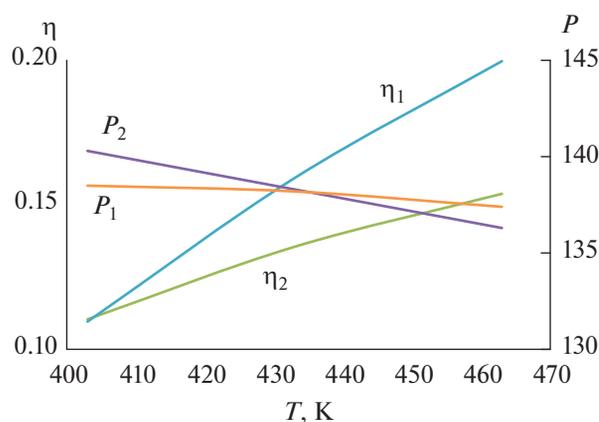


Рис. 4. Зависимости КПД утилизационного цикла и мощности гибридной энергетической установки от температуры; индекс 1 – цикл Ренкина, 2 – металлгидридный утилизационный цикл.

суммарной мощности гибридной энергетической установки с топливным элементом НТ PEMFC в диапазоне температур 403–463 К. Сравнение неоднозначно. Хотя КПД металлгидридного цикла h_2 меньше КПД цикла Ренкина h_1 , суммарная мощность гибридной энергетической установки в области меньших температур больше для варианта с металлгидридным утилизационным циклом P_2 . А эта область как раз оптимальна для топливного элемента рассматриваемого типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана одномерная математическая модель для металлгидридной установки, преобразующей тепло в механическую энергию, которую можно рассматривать как блок утилизации низкопотенциального тепла. В модели использованы свойства конкретного гидридообразующего сплава $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$.

В качестве примера источника низкопотенциального тепла рассмотрен топливный элемент типа НТ PEMFC с высокотемпературной протонно-обменной мембраной на основе полибензимидазола, легированного фосфорной кислотой, с диапазоном рабочих температур 120–200°C. TQ -диаграмма источника тепла для согласования с TQ -диаграммой стока тепла в металлгидридный утилизационный цикл рассчитывается с помощью термодинамической модели НТ PEMFC. Несмотря на то что металлгидридный цикл имеет КПД меньше, чем КПД традиционного цикла Ренкина, при тем-

пературах около нижней границы рабочих температур топливного элемента он выглядит предпочтительнее. Это важно с учетом того обстоятельства, что рассматриваемый тип топливного элемента имеет максимальный КПД именно на нижней границе рабочего диапазона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А.* Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 6. С. 34.
2. *Ткач М.Р., Тимошевский Б.Г., Доценко С.М., Галынкин Ю.Н.* Утилизация низкопотенциального тепла ДВС 9G80 ME металлгидридной установкой непрерывного действия // Двигатели внутреннего сгорания. 2014. № 1. С. 35.
3. *Blinov D.V., Borzenko V.I., Dunikov D.O., Romanov I.A.* Experimental Investigations and a Simple Balance Model of a Metal Hydride Reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 33. P. 19361.
4. *Бочарников М.С.* Разработка и исследование металлгидридных компрессоров водорода высокого давления для систем аккумуляции энергии. Дис. ... канд. техн. наук. Черноголовка: Ин-т проблем хим. физики РАН, 2019.
5. *Иванов П.П.* Термодинамическое и физическое моделирование высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 933.
6. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 1999. 168 с.

УДК 532.529:534.2

РЕЗОНАНСНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ГАЗА И АЭРОЗОЛЯ В ОТКРЫТОЙ ТРУБЕ СО СКАЧКОМ СЕЧЕНИЯ

© 2023 г. Д. А. Губайдуллин^{1, 2, *}, Р. Г. Зарипов¹,
Л. А. Ткаченко¹, Л. Р. Шайдуллин¹, С. А. Фадеев¹

¹Институт механики и машиностроения ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, Россия

²Институт математики и механики им. Н.И. Лобачевского,
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

*E-mail: gubaidullin@imm.knc.ru

Поступило в редакцию 27.07.2022 г.

После доработки 03.11.2022 г.

Принято к публикации 06.12.2022 г.

Исследованы колебания газа и динамика аэрозоля при резонансной частоте в открытой трубе с изменяющимся сечением. Получены зависимости амплитуды колебаний давления газа и времени осаждения аэрозоля при различных амплитудах смещения поршня при резонансе. Наличие изменяющегося сечения позволило получить более интенсивные колебания в сравнении с однородной трубой, при этом форма волны давления сохраняла непрерывный и близкий к гармоническому вид для всех рассматриваемых амплитуд возбуждения. Выявлено уменьшение концентрации капель аэрозоля со временем, ускоряющееся с ростом амплитуды смещения поршня.

DOI: 10.31857/S0040364423010209

ВВЕДЕНИЕ

Технология, основанная на генерации нелинейных колебаний среды в резонаторах [1], охватывает широкий круг проблем в различных областях техники, связанных как с интенсификацией процессов переноса, сепарации и осаждения частиц [2], так и с повышением надежности и производительности различных объектов при акустическом воздействии [3]. Как известно, в акустических полях возникают силы, приводящие к направленному движению дисперсной фазы. Описание дрейфа и динамики дисперсных частиц в несущей среде приведено в работах [4, 5]. Последние результаты исследований динамики различных газовзвесей и отдельных частиц в волновых полях с учетом акустических течений в резонаторах разнообразных форм и размеров даны в [6]. Простым примером четвертьволнового резонатора является открытая труба [7–9]. В [10] рассмотрен такой резонатор, который позволяет под действием акустического излучения манипулировать частицами в среде. Осаждение полидисперсного и монодисперсного аэрозолей в волновом поле открытой трубы вблизи резонанса изучено в [11, 12]. Проблемы взаимодействия частиц в потоке и возможности их использования в прикладных задачах проанализированы в [13, 14]. Повышение эффективности рассмотренных процессов наблюдается с увеличением амплитуды колебаний [15]. В связи с этим представляются важными исследования резонаторов, в которых при росте амплиту-

ды возбужденных колебаний с сохранением энергосодержания время осаждения аэрозоля уменьшается. Одним из таких резонаторов является труба, сечение которой изменяется в осевом направлении [16, 17]. Колебания газа и динамика аэрозоля в закрытой трубе со скачком сечения изучены в [18].

Целью данной работы является исследование колебаний газа и осаждения аэрозоля в открытой трубе с изменяющимся сечением при резонансной частоте возбуждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

В экспериментах рассматривается открытая труба со скачком сечения, состоящая из двух частей (рис. 1) [19]. Широкая секция представляет собой цилиндр b высотой $L_1 = 0.038$ м и радиусом $R_1 = 0.05$ м, в котором по гармоническому закону совершает колебания плоский поршень 2 с частотой f и амплитудой смещения l . Цилиндр герметично соединен со стеклянной трубой 5 длиной $L_0 = 1.052$ м и радиусом $R_0 = 0.01825$ м. Полное расстояние от поршня до открытого конца трубы составляет 1.09 м. Верхний конец трубы сообщается с окружающей средой. Эксперименты проводились в воздухе при нормальных условиях и температуре окружающей среды 25°C.

Колебания создаются электродинамическим виброгенератором 1 марки ES-1-150 (Dongling Vibration) с воздушным охлаждением и усилителем мощности марки SDA-1. Управление и контроль

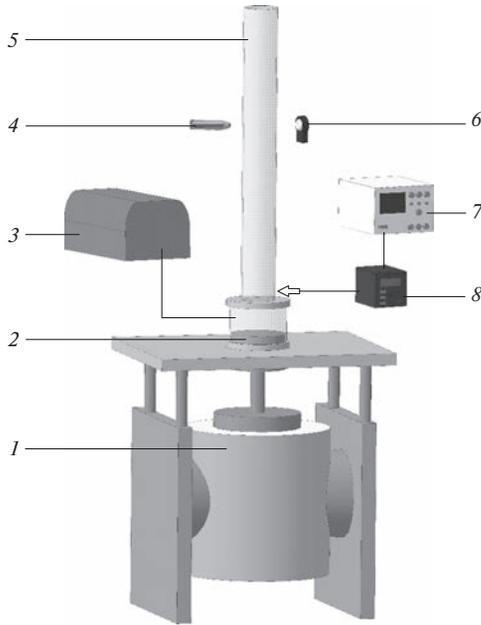


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – виброгенератор, 2 – поршень, 3 – аэрозольный генератор, 4 – лазер, 5 – стеклянная труба, 6 – люксметр, 7 – осциллограф, 8 – усилитель.

вибростендом осуществляются через специальное программное обеспечение на ноутбуке посредством пьезоэлектрического акселерометра марки AP2037-100 фирмы “Глобал Тест” (Россия) и контроллера VENZO 880 (DynaTronic Corporation). Давление измеряется с помощью датчика модели 8530C-15 (ENDEVCO), сигнал с которого через трехканальный мостовой усилитель напряжения 8 (модель 136, ENDEVCO) подается на цифровой осциллограф 7 (модели DSO 3062A, Agilent Technologies). Частоты и амплитуды колебаний поршня задаются с точностью до 10^{-3} Гц и 10^{-5} м соответственно, погрешность измерения размаха колебаний давления среды составляет 0.2%.

Для генерации аэрозоля используется жидкий диэтилгексилсебацинат. Аэрозоль с диаметром капель ~ 0.863 мкм [6] создается аэрозольным генератором 3 (марка АТМ225 фирмы TOPAS). Время осаждения аэрозоля определяется с использованием оптической системы, состоящей из источника света 4, в качестве которого используется лазер SYD1230 с длиной волны 650 нм и мощностью 5 мВт, и цифрового люксметра 6 (марка АТТ-1505, Актакон). Свет проходит через аэрозоль перпендикулярно оси трубы и попадает в центр светочувствительного датчика люксметра. Полученные с погрешностью 4% показания датчика люксметра переводятся в значения концентрации капель аэрозоля [12].

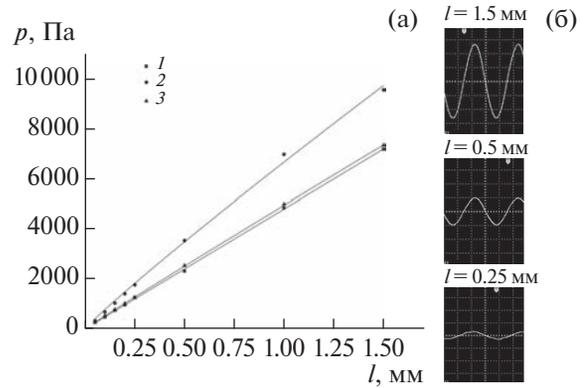


Рис. 2. Зависимость p от l при различных частотах (а): 1 – $f = 60$ Гц, 2 – 64, 3 – 68; осциллограммы колебаний давления газа для различных амплитуд смещения поршня при резонансе (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты экспериментального исследования по вынужденным продольным колебаниям газа. Осциллограммы и зависимости амплитуды колебания давления газа p от амплитуды смещения поршня l показаны на рис. 2. Наблюдается увеличение давления с ростом амплитуды смещения поршня. Увеличение амплитуды в 6 раз приводит к увеличению давления в 5.4 раза при резонансной частоте. При фиксированных значениях амплитуды смещения поршня с приближением к резонансу давление газа также растет. При этом для малых значений амплитуды это изменение меньше, чем для больших. Максимальные значения давления достигаются при резонансной частоте $f_1 = 64$ Гц. Полученные экспериментальные данные аппроксимируются степенной зависимостью

$$p = Al^n,$$

где n при колебаниях газа в резонансе равен 0.82. Форма волны давления при всех исследуемых частотах и амплитудах сохраняет непрерывный, близкий к гармоническому вид (рис. 2б). В сравнении с однородной открытой трубой аналогичного радиуса при одинаковой амплитуде смещения поршня $l = 0.5$ мм [20] наличие скачка сечения в трубе приводит к увеличению амплитуды колебаний давления газа в 2.4 раза. Ввиду того что $L_1 \ll L_0$ и $l \ll L_0$, резонансная частота вычислялась по приведенной длине трубы L и амплитуде смещения поршня m^2l

$$L = L_0 + \sigma R_0 + m^2 L_1 + m^2 l, \quad (1)$$

где σR_0 – поправка Рэлея (в отсутствие фланца $\sigma = 0.6133$), $m^2 L_1$ – эффективная высота цилиндра с $m = R_1/R_0$ [19].

Следует отметить, что в случае одинакового расстояния от поршня до открытого конца для однородной трубы и трубы со скачком сечения у последней резонансная частота $f = c_0/4L$ ниже вследствие увеличения приведенной длины. При этом известно, что вибростенд имеет ограничение по максимальной амплитуде ускорения

$$a = \omega^2 l = \text{const},$$

где угловая частота $\omega = 2\pi f$ [21]. Следовательно, для конкретного значения максимальной амплитуды ускорения в экспериментах удастся увеличить амплитуду смещения поршня l и эффективно использовать виброгенератор при сохранении продольного размера резонатора.

Оценивая резонансную частоту открытой трубы со скачком сечения по линейной теории, с учетом выражения (1) получаем $f_1^* = 63.4$ Гц, что хорошо согласуется с экспериментальным значением.

В результате экспериментальных исследований также получены зависимости концентрации капель аэрозоля от времени при различных амплитудах смещения поршня при резонансной частоте $f_1 = 64$ Гц и в отсутствие колебаний. Начальная концентрация капель для всех случаев составляет $N_0 = 3.4 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$, что соответствует малому объемному $\alpha = 5.38 \times 10^{-5}$ и массовому $m = 4.1 \times 10^{-3}$ содержаниям частиц аэрозоля в трубе [4]. Наблюдается немонотонное уменьшение концентрации капель (рис. 3), и данные хорошо аппроксимируются показательной функцией [2, 22]

$$N = B e^{-Kt},$$

где постоянные коэффициенты имеют следующие значения: $B = 3.4$, $K = 0.03$ при $l = 0.5$ мм.

В трубе при наличии колебаний наблюдается ускоренное осаждение аэрозоля, которое происходит более эффективно с увеличением амплитуды смещения поршня. При амплитуде $l = 1.5$ мм происходит наиболее резкое падение концентрации капель и процесс осаждения протекает в шесть раз быстрее, чем на амплитуде $l = 0.5$ мм, и в девять раз быстрее по сравнению со случаем $l = 0.25$ мм. Зависимость времени осаждения от амплитуды носит нелинейный характер и описывается полиномиальной функцией. Ускоренное осаждение объясняется тем, что при колебаниях при резонансе возникает акустическое течение в виде одного тороидального вихря, занимающего весь объем трубы, который вовлекает аэрозоль в движение и приводит к последующему осаждению на стенках. При этом часть аэрозоля выбрасывается в окружающую среду [11]. По сравнению с характерным временем естественного осаждения аэрозоля на максимальной исследуемой амплитуде смещения поршня ($l = 1.5$ мм) осаждение проис-

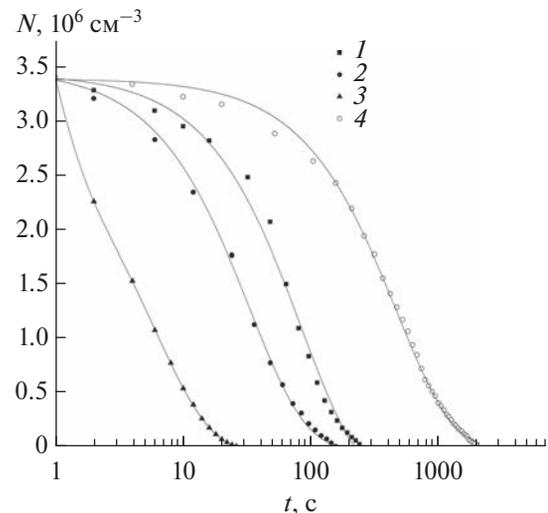


Рис. 3. Зависимость от времени концентрации капель аэрозоля при резонансной частоте $f_1 = 64$ Гц и различных значениях амплитуд смещения поршня: 1 — $l = 0.25$ мм, 2 — 0.5, 3 — 1.5, 4 — при естественном осаждении ($l = 0$); кривые — показательная функция.

ходит в 80 раз быстрее. В однородной открытой трубе [20] время осаждения аэрозоля в 1.4 раза больше, чем в настоящих экспериментах при наличии скачка сечения при максимальной исследуемой амплитуде возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования колебаний газа и осаждения аэрозоля при резонансе в открытой трубе со скачком сечения в широком диапазоне амплитуд возбуждения. Показано, что наличие изменяющегося сечения позволяет получить более интенсивные колебания по сравнению с однородной трубой с сохранением непрерывной гармонической формы волны давления среды. Выявлено уменьшение концентрации капель аэрозоля в трубе со временем при всех исследуемых амплитудах колебаний в резонансном режиме. Уменьшение концентрации аэрозоля при резонансных колебаниях газа происходит в 9 (при $l = 0.25$ мм) и 80 раз ($l = 1.5$ мм) быстрее по сравнению с естественным осаждением.

Исследования вынужденных продольных колебаний газа в открытой трубе со скачком сечения выполнены за счет средств программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (“ПРИОРИТЕТ-2030”). Изучение осаждения аэрозоля на резонансной частоте возбуждения проведено в рамках госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rudenko O.V.* Nonlinear Standing Waves, Resonance Phenomena, and Frequency Characteristics of Distributed Systems // *Acoust. Phys.* 2009. V. 55. № 1. P. 27.
2. *Медников Е.П.* Акустическая коагуляция и осаждение аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 263 с.
3. *Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е.* Нелинейная волновая механика и технологии. Волновые и колебательные явления в основе высоких технологий. Изд. 2-е, доп. М.: Ин-т комп. иссл., 2011. 780 с.
4. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Т. 1. 464 с.
5. *Губайдуллин Д.А., Осипов П.П.* Аэрогидродинамика дисперсной частицы. М.: Физматлит, 2020. 176 с.
6. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Осипов П.П., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р.* Волновая динамика газовзвесей и отдельных частиц при резонансных колебаниях (обзор) // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 3. С. 443.
7. *Amundsen D.E., Mortell M.P., Seymour B.R.* Resonant Oscillations in Open Axisymmetric Tubes // *Z. Angew. Math. Phys.* 2017. V. 68. P. 139.
8. *Зарипов Р.Г.* Нелинейные колебания газа в открытой трубе // *Акуст. журн.* 1977. Т. 23. № 3. С. 378.
9. *Seymour B.R., Mortell M.P.* Nonlinear Resonant Oscillations in Open Tubes // *J. Fluid Mech.* 1973. V. 60. № 4. P. 733.
10. *Townsend R.J., Hill M., Harris N.R., McDonnell M.B.* Performance of a Quarter-wavelength Particle Concentrator // *Ultrasonics.* 2008. V. 48. P. 515.
11. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р.* Осаждение дыма при нелинейных колебаниях в открытой трубе вблизи резонанса // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 5. С. 793.
12. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р.* Динамика аэрозоля в открытой трубе при колебаниях различной интенсивности вблизи резонанса // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 1. С. 145.
13. *Вараксин А.Ю.* Столкновения частиц и капель в турбулентных двухфазных потоках // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 4. С. 588.
14. *Вараксин А.Ю.* Двухфазные потоки с твердыми частицами, каплями и пузырями: проблемы и результаты исследований // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 4. С. 646.
15. *Ilinskii Y.A., Lipkens B., Lucas T.S., Van Doren T.W., Zabolotskaya E.A.* Nonlinear Standing Waves in an Acoustical Resonator // *J. Acoust. Soc. Am.* 1998. V. 104. P. 2664.
16. *Chun Y.D., Kim Y.H.* Numerical Analysis for Nonlinear Resonant Oscillations of Gas in Axisymmetric Closed Tubes // *J. Acoust. Soc. Am.* 2000. V. 108. P. 2765.
17. *Ни А.Л.* Нелинейные околорезонансные колебания газа в трубе переменного сечения // *ПМТФ.* 1985. № 3. С. 106.
18. *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. 443.
19. *Tkachenko L.A., Shaidullin L.R., Kabirov A.A.* Acoustothermal Effect in an Open Tube with Section Leap for Non-linear Gas Vibrations // *Lobachevskii J. Mathematics.* 2020. V. 41. № 7. P. 1300.
20. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А.* Экспериментальное исследование колебаний аэрозоля в открытой трубе в безударно-волновом режиме // *ТВТ.* 2013. Т. 51. № 6. С. 955.
21. *Бейкер Р.* Введение в теорию виброиспытаний. М.: LDS, 1994. 44 с.
22. *Gubaidullin D.A., Zaripov R.G., Tkachenko L.A., Shaidullin L.R.* Deposition of Polydisperse Gas Suspensions with Nonlinear Resonance Oscillations in a Closed Tube // *J. Acoust. Soc. Am.* 2019. V. 145. P. EL30.

УДК 537.868.3

ФИЗИЧЕСКОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ДЛИНЕ НЕФТЕМАТЕРИНСКОЙ ПОРОДЫ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ОБЛУЧЕНИИ

© 2023 г. Р. Р. Зиннатуллин*, А. А. Мусин, И. В. Гайсин, Б. А. Усманов**

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Башкортостан, Россия

**E-mail: rasulz@yandex.ru*

***E-mail: bulatusman@mail.ru*

Поступило в редакцию 10.08.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принято к публикации 06.12.2022 г.

Приведены результаты физического и математического моделирования распределения температуры в образце нефтематеринской породы при одностороннем микроволновом облучении. Исследования выполнены при частоте излучения 2.45 ГГц. Математическая модель валидирована по результатам физического моделирования диэлектрического нагрева нефтематеринской породы до 115°C. Проведены прогнозные расчеты в масштабах реального объекта. Приведенные результаты показывают объемный характер нагрева образца при микроволновом облучении. Определены интенсивности диэлектрического нагрева нефтематеринской породы при температурах пиролиза керогена, а также глубина проникновения электромагнитного поля при пиролизе керогена.

DOI: 10.31857/S004036442301009X

ВВЕДЕНИЕ

Нефтематеринские породы представляют собой тонкозернистые осадочные породы, содержащие органическое вещество – кероген. Нагрев керогеносодержащих пород до температур 200–400°C и выдерживание их при данных температурах в течение определенного периода времени приводят к инициализации процесса пиролиза керогена, в ходе которого из породы выделяются маловязкая нефть, газ и пар [1]. При этом эффективно нагреть нефтематеринскую породу до необходимых температур возможно с помощью микроволнового излучения. В работах [1–4] приводятся результаты, показывающие наибольшую интенсивность нагрева нефтематеринских пород при микроволновом облучении с частотой 2.45 ГГц. Интенсивность нагрева в зависимости от диэлектрических свойств пород достигала 500°C/мин. Если электромагнитное поле при выбранной частоте действует на породу с помощью всенаправленной антенны и тщательно контролируется по амплитуде и согласованию, оно будет постепенно проникать в пласт, обеспечивая высокое извлечение нефти. В промышленных условиях электромагнитный нагрев пласта может реализоваться через одну скважину распространением электромагнитного излучения от забойного излучателя вглубь пласта. Возможно создание излучателей как направленного, так и всестороннего действия. При этом единственным различием между направлен-

ным и всесторонним излучением является плотность потока электромагнитной энергии ввиду различной геометрии распространения электромагнитных волн и, соответственно, различной площади сечения. Компенсировать это можно регулированием выходной мощности источника электромагнитного поля (ЭМП).

По мере проникновения и поглощения электромагнитной энергии в пласте происходит нагрев породы. Скорость распространения тепловой энергии, индуцированной электромагнитным излучением, может быть определена путем математического моделирования в масштабах пласта. Для валидации математической модели необходимо разработать экспериментальный стенд, позволяющий с максимальным приближением воспроизвести реальные условия электромагнитного воздействия на призабойную зону пласта. Целью данной работы являются создание математической модели распределения температуры по длине нефтематеринской породы на основе валидации по результатам физического моделирования и проведение прогнозных расчетов для масштабов реальных объектов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования выбран образец горной породы баженовской свиты цилиндрической формы длиной 12 см и диаметром 10 см. На рис. 1а представлена схема лабораторного стенда

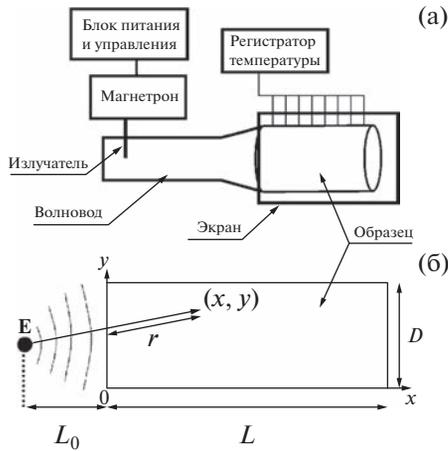


Рис. 1. Схема лабораторного стенда (а) и расчетной области (б) для физического и математического моделирования распределения температуры в образце нефтематеринской породы при диэлектрическом нагреве.

для физического моделирования распределения температуры в образце нефтематеринской породы при воздействии на него микроволновым излучением.

Конструкция стенда позволяет в ходе исследований воссоздать условия, максимально приближенные к реальному применению технологии направленного воздействия электромагнитным излучением на призабойную зону пласта. Стенд разрабатывался на основе ранее предложенного способа разработки обводненных залежей нефти СВЧ электромагнитным воздействием [5], где используется шелевидная антенна всестороннего действия. Использование излучателя направленного действия позволит осуществлять избирательное воздействие на призабойную зону пласта.

Стенд устроен следующим образом. На одном из торцов образца установлен волновод с магнетроном ($\omega = 2.45$ ГГц, $P = 800$ Вт). Выход волновода изготовлен по размерам исследуемого образца. Исследуемый образец устанавливается вплотную к выходу волновода для предотвращения излучения в окружающую среду. При этом исследуемый образец окружен защитным экраном. Замер распределения температуры по длине с шагом 1 см проводится при помощи системы термопар и регистратора температуры. Образец породы нагревается до температуры начала фазовых переходов в породе – 115°C .

Для масштабирования результатов экспериментальных исследований построена математическая модель процесса диэлектрического нагрева насыщенной пористой среды. Математическая модель валидируется экспериментальными данными для дальнейших прогнозных расчетов в масштабах реальных объектов. Математическая

модель построена средствами открытой программной среды FreeFem.

Постановка задачи при математическом моделировании исследуемого процесса следующая. Рассматривается образец нефтематеринской породы цилиндрической формы длиной L и диаметром D . Двумерная схема расчетной области, в которой решается задача, представлена на рис. 1б. В схему входит только сам образец. Расположение координатной системы показано на рис. 1б. Считается, что образец помещается в область воздействия СВЧ ЭМП напряженностью E . Под действием электромагнитного поля в среде возникают внутренние распределенные источники тепла.

При построении математической модели насыщенная пористая среда рассматривается как сплошная среда с осредненными значениями физических величин. Постановка задачи – однетемпературная. Источник ЭМП считается точечным и расположенным от образца на расстоянии L_0 (рис. 1б). Принимается, что физические параметры насыщенной пористой среды не изменяются в процессе электромагнитного воздействия.

Распределение температуры определяется из решения уравнения теплопроводности для насыщенной пористой среды с распределенными источниками тепла [5]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \Delta T + \frac{q}{c\rho},$$

где $c\rho$ – объемная теплоемкость насыщенной пористой среды, λ – коэффициент теплопроводности насыщенной пористой среды, q – плотность распределенных источников тепла в насыщенной пористой среде.

Считается, что в начальный момент времени распределение температуры однородно, а все грани образца теплоизолированы:

$$T(x, y, t = 0) = T_0 \nabla T|_{\Gamma} = 0,$$

где Γ – граница расчетной области.

В соответствии с условиями проведения эксперимента плотность распределенных источников тепла записывается с учетом затухания электромагнитной волны:

$$q = 2\alpha P_0 e^{-2\alpha r},$$

$$r = \left(1 - \frac{L_0}{x + L_0}\right) \sqrt{(x + L_0)^2 + \left(y - \frac{h}{2}\right)^2}.$$

Здесь α – коэффициент поглощения электромагнитной волны; P_0 – плотность потока энергии, излучаемой магнетроном; r – часть радиус-вектора от источника ЭМП до рассматриваемой точки, которая проходит через образец (рис. 1б). Считается, что вне образца затухания ЭМП не происходит.

Расчетные параметры

Длина расчетной области L , см	12
Диаметр расчетной области D , см	10
Расстояние от источника ЭМП до образца L_0 , см	3
Начальная температура T_0 , °C	20
Выходная мощность магнетрона P , Вт	800
Плотность образца породы ρ , кг/м ³	2700
Теплоемкость образца породы c , Дж/(кг К)	1050
Коэффициент теплопроводности образца породы λ , Вт/(м К)	1.9

Плотность потока энергии P_0 определяется как отношение выходной мощности магнетрона к площади сечения образца

$$P_0 = \frac{4P}{\pi D^2}.$$

Математическое моделирование проводилось с использованием расчетных параметров, приведенных в таблице.

Коэффициент поглощения электромагнитной волны α определяется в ходе валидации модели по экспериментальным данным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 приведены результаты физического (маркеры) и математического (сплошные линии) моделирования распределения температуры в образце при одностороннем микроволновом излучении. С помощью валидации математической модели по экспериментальным данным подобрано оптимальное значение коэффициента поглощения α , при котором результаты моделирования наилучшим образом соответствуют экспериментальным данным: $\alpha = 5.8 \text{ м}^{-1}$.

Результаты показали объемный характер нагрева образцов. В зоне до 3 см от волновода интенсивность нагрева сохраняется в пределах погрешности за все время экспериментов. В начальный период воздействия поля разница температур между начальной и конечной точками составляет в среднем 10°C. С увеличением времени воздействия поля и, соответственно, температуры в образце разница в температурах достигает 60°C. Этот факт объясняется изменением диэлектрических параметров и поглощением энергии поля вблизи волновода [6].

Расхождение между экспериментальными и численными кривыми тем больше, чем больше значение температуры (рис. 2). Количественное расхождение результатов может быть объяснено тем, что коэффициент поглощения электромагнитной волны α зависит как от параметров самой волны, так и от электрофизических свойств среды [6]:

$$\alpha = \frac{\omega \sqrt{\epsilon} \text{tg} \delta}{2c_s},$$

где ω – циклическая частота электромагнитного поля, ϵ – диэлектрическая проницаемость, $\text{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, c_s – скорость света. Также известно, что диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в свою очередь изменяются в зависимости от температуры [6], при этом характер этих изменений уникален для всех материалов и зависит от их структуры, насыщенности и т.д. Существуют лишь зависимости этих параметров от температуры, которые устанавливаются экспериментально для каждого материала и диапазона частот. В данной работе в математической модели коэффициент поглощения α считается постоянным, что и вызывает ее расхождение с экспериментом. Помимо этого, в модели не учитываются гидродинамические явления, а как показано в [7], в зависимости от особенностей микроструктуры породы они могут оказывать значительное влияние на характер теплопереноса.

С помощью модели, для которой проводилась валидация экспериментальными данными, спро-

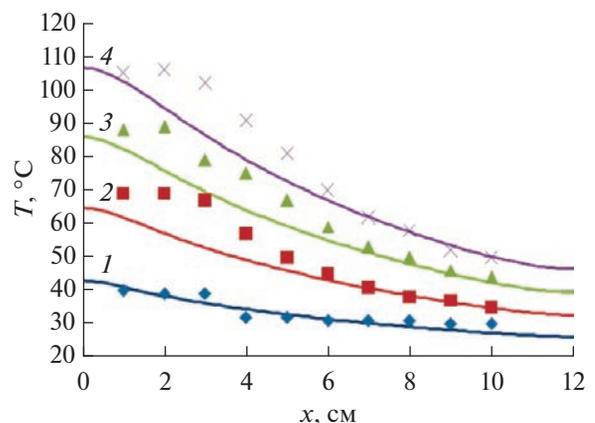


Рис. 2. Кривые распределения температуры по длине образца в моменты времени: 1 – 60 с, 2 – 120, 3 – 180, 4 – 240; маркеры – эксперимент, линии – расчет.

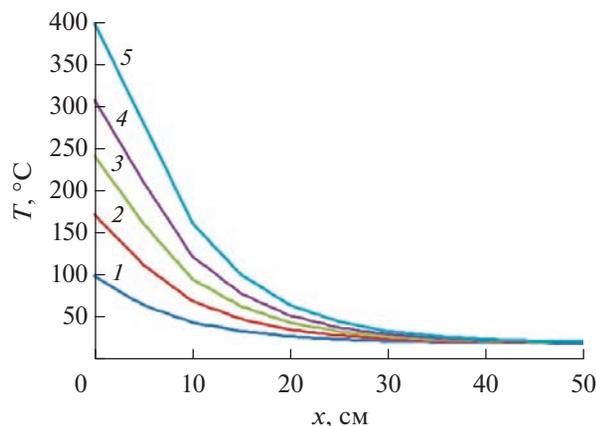


Рис. 3. Кривые распределения температуры по длине образца в различные моменты времени: 1 – 200 с, 2 – 400, 3 – 600, 4 – 800, 5 – 1084.

гнозированы времена достижения образцом температуры 300 и 400°C и глубина прогрева образца в этом температурном диапазоне в конечный момент времени. Как известно [8, 9], у некоторых пород при данных температурах происходит пиролиз. Расчетная область остается такой же за исключением увеличения ее длины до 50 см. На рис. 3 представлено распределение температуры по длине образца в разные моменты времени.

Время воздействия СВЧ-поля выбрано в соответствии с длительностью достижения образцом температуры 400°C. Тепловой фронт за 1084 с достигает глубины примерно в 40 см (рис. 3), хотя самые высокие температуры наблюдаются лишь до 10–15 см. Область, в которой возможен пиролиз, на этот момент времени составляет около 4 см. Температура 300°C достигается примерно за 800 с. Это время может быть обозначено как время начала пиролиза в образце. Таким образом, СВЧ-нагрев может рассматриваться как перспективный метод воздействия на керогенсодержащие породы с целью инициализации процесса пиролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что диэлектрический нагрев образца нефтематеринской породы при воздействии микроволновым излучением имеет объемный характер. В зоне до 3 см от волновода интенсивность нагрева сохраняется в пределах погрешности за все время экспериментов. С ростом температуры разница температур начальной и конечной точек образца возрастает, что объясняется изменением диэлектрических параметров в зависимости от температуры. Неполное совпадение результатов физиче-

ского и математического моделирования имеет место из-за неучтенной в математической модели зависимости коэффициента поглощения электромагнитных волн от температуры. С учетом теплопроводности степень совпадения или несовпадения температурных кривых имеет различные объяснения для разных участков образца. Прогнозными расчетами в масштабах реальных объектов показано, что тепловой фронт за 18 мин достигает глубины примерно в 40 см, хотя температуры пиролиза керогена наблюдаются лишь до 4 см. Температура начала пиролиза керогена (300°C) в рассматриваемом образце достигается примерно за 13 мин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-11-20042.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sultanguzhin R., Kovaleva L., Zinnatullin R.* Radio Frequency and Microwave Impact on Source Rock // 2019 Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves (RSEMW). IEEE. 2019. P. 1. <https://doi.org/10.1109/RSEMW.2019.8792780>
2. *Kovaleva L., Zinnatullin R., Musin A., Kireev V., Karamov T., Spasennykh M.* Investigation of Source Rock Heating and Structural Changes in the Electromagnetic Fields Using Experimental and Mathematical Modeling // Minerals. 2021. V. 11. № 9. 991.
3. *Zhu J., Yang Zh., Li X., Qi Sh., Jia M.* Application of Microwave Heating with Iron Oxide Nanoparticles in the in-situ Exploitation of Oil Shale // Energy Sci. Eng. 2018. V. 6. № 5. P. 548.
4. *Зиннатуллин Р.Р., Ковалева Л.А., Султангузин Р.Ф.* Исследование диэлектрических свойств водоненасыщенных горных пород и их нагрева в электромагнитном поле // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 143.
5. *Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р., Мусин А.А., Благодичиннов В.Н., Валиев Ш.М., Муллаянов А.И.* Способ разработки обведенных залежей нефти СВЧ электромагнитным воздействием (варианты). Патент на изобретение RU № 2555731. Опубл. 10.07.2015. Бюл. № 19.
6. *Давлетбаев А.Я., Ковалева Л.А., Насыров Н.М.* Исследование процессов теплопереноса в многослойной среде при нагревании смешивающегося агента с одновременным электромагнитным воздействием // ТВТ. 2009. Т. 47. № 4. С. 605.
7. *Zinnatullin R.R., Sultanguzhin R.F.* Studying Dielectric Properties of Oil Shale // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1675. 012102.
8. *Solnyshkina O.A., Batyrshin E.S., Pityuk Y.A.* Investigation of Hydrodynamic Flows in Micromodels of Double Porosity Media // Fluid Dynamics. 2021. V. 56. № 4. P. 451.
9. *Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В.* Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженской свиты при гидротермальном воздействии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 4. С. 34.

**О МОНОГРАФИИ В.Ф. ФОРМАЛЕВА, С.А. КОЛЕСНИКА
“МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННОГО
ТЕПЛОПЕРЕНОСА МЕЖДУ ВЯЗКИМИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМИ
ТЕЧЕНИЯМИ И АНИЗОТРОПНЫМИ ТЕЛАМИ”
(изд. 2-е, испр. и сущ. доп. М.: Ленанд, 2022. 348 с.)**

E-mail: formalev38@yandex.ru

E-mail: sergey@oviont.com

DOI: 10.31857/S0040364423010222

В издательстве URSS в 2022 г. выпущено второе дополненное издание монографии В.Ф. Формалева, С.А. Колесника, вышедшей в свет в 2018 г.

В монографии впервые сформулированы математические модели, численные методы и алгоритмы по решению комплексных задач аэродинамического нагрева высокоскоростных (гиперзвуковых) летательных аппаратов (ЛА), имеющих тепловую защиту из анизотропных материалов (композиционных материалов), компоненты тензора теплопроводности которых могут зависеть от температуры.

Моделирование теплогазодинамических течений между ударной волной и затупленным телом осуществлено на основе уравнений Навье—Стокса и пограничных слоев с учетом диссоциации, диффузии, излучения значительной продольной неизотермичности с граничными условиями на фронте ударной волны и на поверхности тела в виде непрерывности тепловых потоков и температур.

Разработаны новые экономичные абсолютно устойчивые методы расщепления численного решения задач с экстраполяцией по пространственным переменным теплогазодинамики и с экстраполяцией по времени численного решения задач анизотропной теплопроводности. Представлены математическая модель и метод ее численного решения нового незатратного эффективного способа тепловой защиты путем применения анизотропной тепловой защиты с большой степенью продольной анизотропии, позволяющей “канализировать” тепловые потоки от области затупления в хвостовую часть корпуса ЛА, уменьшая температуру носовой части, и тепловые потоки к боковой поверхности носовых конусов. При этом установлен факт смены типа уравнений пограничного слоя с параболического на эллиптический.

Получен класс новых аналитических решений задач анизотропной теплопроводности на основе применения функций Грина и интегральных преобразований.

Впервые разработана методология численного решения обратных задач анизотропной теплопроводности по восстановлению нелинейных компонентов тензора теплопроводности и обратных граничных задач по восстановлению тепловых потоков в сопряженных задачах теплогазодинамики и анизотропной теплопроводности. Для устойчивости методов использованы регуляризирующие функционалы. Получены многочисленные результаты.

Разработаны математическая модель тепломассопереноса в теплозащитных композиционных материалах (КМ) на основе идентифицированного универсального закона разложения связующих КМ, пригодного для произвольных теплозащитных КМ, поскольку не требует учета трудно формализуемой химической кинетики разложения связующих КМ, и метод изучения теплопереноса с учетом нестационарно подвижной зоны разложения связующих КМ. Представлены математическая модель и метод аналитического решения задачи тепломассопереноса в области с подвижной границей под действием периодического напыления высокотемпературного аэрозоля.

Издание предназначено для инженеров и специалистов в области высокотемпературной теплофизики в условиях сопряженного теплообмена ЛА и анизотропной теплопроводности. Книга также будет полезна аспирантам и преподавателям при подготовке программы и чтении специальных курсов по высокотемпературной теплофизике.

Монографию можно заказать по телефону/факсу многоканальному: +7(499)724-25-45.

Подробности — на сайте издательской группы <http://URSS.ru>.

ТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 60, 2022 г.

DOI: 10.31857/S0040364423010234

	Номер	Стр.
Академик Александр Иванович Леонтьев (к 95-летию со дня рождения)	3	323
К юбилею академика С.Т. Суржикова.....	2	163
К юбилею Александра Александровича Авдеева	5	643
К юбилею Игоря Львовича Иосилевского.....	2	165
Исследование плазмы		
<i>Ашурбеков Н.А., Закарьяева М.З., Иминов К.О., Рабаданов К.М., Шахсинов Г.Ш.</i> Динамика развития ионизационных фронтов и распределения плотности основных параметров плазмы в наносекундном разряде с протяженным полым катодом в аргоне	6	813
<i>Воробьёв М.С., Москвин П.В., Шин В.И., Коваль Т.В., Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Ашурова К.Т., Дорошкевич С.Ю., Торба М.С., Леванисов В.А.</i> Пространственно-временная динамика дуги низкого давления и генерируемого пучка в источнике электронов с сеточным плазменным эмиттером	4	488
<i>Инишаков С.И., Скворцов В.В., Шахатов В.А., Кудрявцева Е.Д., Успенский А.А.</i> Исследование распределений вращательной температуры молекул C_2 в высокотемпературных зонах, формируемых в сверхзвуковом потоке воздуха при инъекции этилена, пропана и кислорода в область разряда.....	2	172
<i>Калашиников Е.В.</i> Исследование гетерофазной среды на основе релаксирующей плазмы диафрагменного разряда в вакууме	1	11
<i>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.</i> Нелинейные плазменные нагрузки с питанием от взрывомагнитных генераторов в режиме растущей мощности	3	331
<i>Коришунов О.В., Кавыршин Д.И., Чиннов В.Ф.</i> Диффузия и плотность атомов в сильноионизованной неоднородной плазме He	6	803
<i>Маликов М.М.</i> Кинетика и модель лазеров на парах металлов, возбуждаемых индукционным импульсно-периодическим ВЧ-разрядом	5	644
<i>Овчинников А.В., Чефонов О.В., Агранат М.Б.</i> Генерация второй оптической гармоники в кремнии при воздействии терагерцевого импульса с высокой напряженностью электрического поля.....	5	666
<i>Скрябин А.С., Сычев А.Е.</i> О плазмохимической переработке мелкодисперсных частиц монооксида кремния в аргон-водородных плазменных потоках.....	3	339
<i>Степанов А.Н., Гарасёв М.А., Кочаровский В.В., Кочаровский Вл.В., Нечаев А.А.</i> Формирование и разлет токовых филаментов при распаде цилиндрической области плазмы с горячими электронами, нагретыми у поверхности раздела холодной плазмы и вакуума.....	3	325
<i>Степанов Д.С., Школьников Э.Я.</i> Влияние условий электронно-циклотронного резонанса в СВЧ-разряде ионного источника на извлекаемый ток.....	2	184
<i>Фадеев С.А., Сайфутдинов А.И., Кашапов Н.Ф., Сайфутдинова А.А.</i> Влияние балластной области на параметры тлеющего разряда при средних и высоких давлениях ...	2	167
<i>Файрушин И.И.</i> Влияние электрофизических свойств двухкомпонентных наночастиц на концентрацию свободных электронов в термической пылевой плазме	6	820
<i>Хомкин А.Л., Шумихин А.С.</i> Кулоновский логарифм при расчете проводимости плазмы: аналитическая теория и численное моделирование.....	4	483
<i>Шувалов В.А., Кучугурный Ю.П., Кочубей Г.С., Носиков С.В.</i> Электронный ток насыщения на цилиндрический зонд в потоке разреженной замагниченной плазмы.....	1	3

<i>Mahmoudi H., Hadavi S.M.M., Palizdar Y.</i> Плазменное алитирование стали фольгой при температуре ниже температуры плавления алюминия	5	657
--	---	-----

Теплофизические свойства веществ

<i>Абдулагатов И.М., Расулов С.М., Исаев И.А.</i> (PVT)-данные и фазовое равновесие компоненты биотоплива метилкаприлата.....	1	33
<i>Аристова Н.М.</i> Термодинамические свойства диоксида церия в конденсированном состоянии	6	824
<i>Аристова Н.М., Белов Г.В.</i> Термодинамические свойства карбида циркония $ZrC_{0.95-0.99}$ в конденсированном состоянии.....	1	23
<i>Ашитков С.И., Иногамов Н.А., Комаров П.С., Петров Ю.В., Ромашевский С.А., Ситников Д.С., Струлева Е.В., Хохлов В.А.</i> Сверхбыстрый перенос энергии в металлах в сильно неравновесном состоянии, индуцируемом фемтосекундными лазерными импульсами субтераваттной интенсивности.....	2	218
<i>Базаев Э.А., Базаев А.Р.</i> Фазовые превращения и критические свойства системы $C_3H_7OH-C_5H_{12}$	1	38
<i>Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я., Воробкало Н.Р.</i> Разработка теоретических основ технологии производства низкопроцентного ферротитана с применением ферросиликоалюминия.....	6	844
<i>Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И.</i> Исследование вязкости жидких сплавов $Co_{81}(B, Si)_{19}$	4	500
<i>Бобров В.Б.</i> Статистическая термодинамика кулоновской системы и адиабатическое приближение	4	496
<i>Богданова Ю.А., Губин С.А.</i> Исследование версий термодинамической теории возмущений для моделирования свойств бинарных смесей флюидов в широкой области давлений и температур	5	682
<i>Вершинин А.В., Горбатов В.И., Куриченко А.А., Койтов С.А.</i> Теплофизические свойства мелкозернистого графита МПГ-7 с химической и структурной гетерогенностью	5	676
<i>Гильмутдинов И.И., Сандугей Н.С., Гильмутдинов И.М., Кузнецова И.В., Харлампиди Х.Э., Сабирзянов А.Н.</i> Экспериментальное исследование фазовых превращений окислов алюминия в процессах суб- и сверхкритического водного окисления металлического алюминия.....	2	203
<i>Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Колотушкин Р.Н., Михеева Е.Ю.</i> Влияние размеров и структуры сажевых частиц, синтезированных при пиролизе и горении углеводородов, на их оптические свойства	3	374
<i>Гуренцов Е.В., Кулешов П.С., Михеева Е.Ю.</i> К вопросу об аномальном поведении оптической плотности железных наночастиц при их нагреве ударной волной.....	2	213
<i>Елюхина И.В.</i> Крутильно-колебательный вискозиметр для нелинейных жидкостей в режиме вынужденных колебаний.....	3	367
<i>Зеодинов М.Г., Костановский А.В., Костановская М.Е., Пронкин А.А.</i> Контактное электрическое сопротивление графита	4	519
<i>Исхаков М.Э., Эмиров Р.М., Рабаданов М.Х., Мурлиева Ж.Х., Палчаев Д.К., Попов П.В.</i> Электросопротивление поликристаллического интерметаллида $Ti_{67}Al_{33}$ в стабилизированном состоянии	2	198
<i>Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х.</i> Поверхностные свойства расплавов бинарных систем <i>p</i> -металлов	3	358
<i>Каллаев С.Н., Бакмаев А.Г., Бабаев А.А., Билалов А.Р., Омаров З.М., Теруков Е.И.</i> Теплофизические свойства терморасширенного графита.....	1	19
<i>Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Мухтар А.А., Какенов К.С.</i> Термодинамика и электрофизика нового медно-цинкового манганита лантана и кальция $LaCaCuZnMnO_6$	4	524

<i>Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е., Мухтар А.А., Какенов К.С.</i> Термодинамическое и электрофизическое исследование нового наноструктурированного медно-цинкового манганита лантана и натрия $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$	1	51
<i>Кирсанов Ю.А., Кирсанов А.Ю.</i> Теплопроводность однородного тела в магнитном поле	2	191
<i>Косенков Д.В., Сагадеев В.В., Кашанов Н.Ф.</i> Тепловое излучение ряда жидких металлов	6	855
<i>Кузамишев А.Г., Шебзухова М.А., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А.</i> Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Поверхностное натяжение	3	343
<i>Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Котенев С.И.</i> Термические, рентгеноструктурные и кинетические характеристики фильтрационных пленок при исследовании эфирных субстанций	4	535
<i>Маевский К.К.</i> Численное моделирование термодинамических параметров германия	6	837
<i>Мальшиев В.В.</i> Теплофизические свойства гексафторида урана. Свойства в области разреженного газа	3	350
<i>Мальшиев В.В.</i> Теплофизические свойства гексафторида урана. Свойства в области плотного газа и жидкости	4	507
<i>Молодец А.М., Гольшиев А.А., Шилов Г.В.</i> Физико-химические превращения карбида бора при высоких температурах и давлениях ударного сжатия	2	208
<i>Осина Е.Л., Осин С.Б.</i> Термодинамика испарения и состав пара трифторида скандия	1	46
<i>Осина Е.Л., Осин С.Б.</i> Термодинамика испарения трихлорида скандия в форме молекул ScCl_3 и Sc_2Cl_6	6	850
<i>Рудяк В.Я., Минаков А.В., Пряжников М.И., Гузей Д.В.</i> Измерение теплопроводности и коэффициента теплоотдачи наножидкостей с одностенными нанотрубками	5	692
<i>Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Седегов А.С., Юдин С.Н., Московских Д.О.</i> Теплофизические свойства высокоэнтропийного карбида $(\text{HfTaTiNbZr})\text{C}$ при температурах от 2500 до 5500 К	5	672
<i>Ali Dad Chandio, Asif Ahmed Shaikh, Haseeb Ahmed.</i> Исследование изотермического окисления покрытий βNiAl применительно к авиационным двигателям	3	385
<i>Mohamed Ghat, Ahmed S. Afify.</i> Моделирование горячей штамповки сплава инконель 718 с использованием определяющих уравнений	3	393
<i>Mohamed Ghat, A. Mohamed, Ahmed S. Afify.</i> Физическое моделирование сплава Ti-6Al-4V над β -переходом при температурах 1010–1150°C и высоких скоростях деформации с использованием законов Гарофало и Хензеля–Шпиттеля	4	529
<i>Ranga Rao M., Gopi Krishna N., Chandra Lingam S.</i> Исследование теплофизических свойств оксидов иттрия, церия и празеодима при температурах 300–1000 К с использованием коэффициента затухания γ -излучения	6	830

Тепломассообмен и физическая газодинамика

<i>Аминов Р.З., Егоров А.Н., Рыжков А.А.</i> Исследование горения топливной смеси $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ в камере сгорания водородного парогенератора	4	557
<i>Арефьев К.Ю., Абрамов М.А., Воронежский А.В., Сон Э.Е.</i> Оптимизация инъекции двухфазных продуктов газификации энергетических конденсированных составов в модельную камеру сгорания малого удлинения	1	94
<i>Белов Н.К., Завершинский И.П., Климов А.И., Курушина С.Е., Молевич Н.Е., Порфирьев Д.П.</i> Исследование свойств закрученного потока водяных паров с частицами алюминия и источником нагрева	2	225
<i>Борейшо А.С., Джгмадзе Г.Т., Зыбина В.В., Моисеев А.А., Савин А.В., Смирнов П.Г., Смоленцев С.С., Тимофеев В.А., Третьяк П.С.</i> Микроуровневое моделирование		

теплофизических и гидродинамических процессов селективного лазерного сплавления ¹	1	108
<i>Булат П.В., Волков К.Н., Грачев Л.П., Есаков И.И., Лавров П.Б.</i> Воспламенение топливной смеси с помощью искрового и инициированного стримерного разряда в различных условиях.....	4	548
<i>Валуева Е.П., Зюкин В.С.</i> Теплообмен на начальном гидродинамическом участке плоского канала с граничными условиями первого рода на стенках при ламинарном пульсирующем течении.....	1	56
<i>Вараксин А.Ю., Желебовский А.А., Мочалов А.А.</i> Измерения полей концентрации частиц при обтекании затупленного тела двухфазным потоком.....	3	415
<i>Вараксин А.Ю., Мочалов А.А., Желебовский А.А.</i> Характеристики течения в следе за крупной движущейся частицей	5	701
<i>Власкин М.С., Белов П.В., Липатова И.А., Григоренко А.В., Школьников Е.И., Курбатова А.И., Фортон В.Е.</i> Влияние добавок CH_4 , H_2 , Ar , углерода и формы реактора на пористую структуру образующейся при разложении ацетилена сажи	6	888
<i>Гасанов Б.М.</i> О механизме кипения эмульсии “масло в воде”	1	76
<i>Гималудинов И.К., Лепихин С.А.</i> Об инициировании пузырьковой детонации волнами малой амплитуды.....	5	715
<i>Гималудинов И.К., Родионов А.С., Кочанова Е.Ю.</i> Динамика детонационных волн при наклонном падении на границу пузырьковой жидкости	3	421
<i>Горский В.В.</i> К вопросу о физической трактовке процесса рекомбинации атомарных компонент газовой смеси на поверхности конструкционных материалов.....	1	125
<i>Горский В.В.</i> Однослойная алгебраическая модель кажущейся турбулентной вязкости и модифицированный метод эффективной длины	5	708
<i>Григорьев И.С.</i> Применение методов локальных оценок к расчету силы излучения высокотемпературной струи	5	752
<i>Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Р.</i> Цилиндрические и сферические волны в многофракционных парогазокапельных смесях с полидисперсными включениями	4	543
<i>Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю.</i> К вопросу о влиянии малой примеси ацетона на процесс термического саморазложения ацетилена	6	897
<i>Давлетшин Ф.Ф., Шарифудинов Р.Ф.</i> Численное исследование теплообменных процессов в системе пласт–трещина гидроразрыва в режиме постоянного отбора.....	2	260
<i>Дмитриев С.М., Добров А.А., Доронков Д.В., Доронкова Д.С., Легчанов М.А., Пронин А.Н., Рязанов А.В., Хробостов А.Е.</i> Исследования гидродинамики теплоносителя		

¹ В статье “Микроуровневое моделирование теплофизических и гидродинамических процессов селективного лазерного сплавления” Борейшо А.С., Джамалдзе Г.Т., Зыбиной В.В., Моисеева А.А., Савина А.В., Смирнова П.Г., Смоленцева С.С., Тимофеева В.А., Третьяка П.С. (ТВТ. 2022. Т. 60. № 1. С. 108) на с. 109 уравнение движения и уравнение энергии следует читать так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho} \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla (\bar{\rho} \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) = & -\nabla \mathbf{P} + \nabla \boldsymbol{\tau} + \bar{\rho} \mathbf{g} + \bar{\rho} \beta (T - T_{\text{ref}}) \mathbf{g} - k_c \left(\frac{(1 - f_L)^2}{f_L^3 + C_K} \right) \mathbf{u} + \\ & + \left[\sigma k \mathbf{n} + \frac{d\sigma}{dT} (\nabla T - \mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot \nabla T)) + p_{\text{rec}} \right] |\nabla \alpha_1| \frac{2\bar{\rho}}{\rho_1 + \rho_2}, \\ \frac{\partial \bar{\rho} \bar{C}_p T}{\partial t} + \nabla (\bar{\rho} \mathbf{u} \bar{C}_p T) = & -\frac{\partial \bar{\rho} \Delta H_f}{\partial t} - \nabla (\bar{\rho} \mathbf{u} \Delta H_f) + \nabla (\bar{k} \nabla T) + \\ & + \left[Q_T - h_c (T - T_{\text{ref}}) - \sigma_s \varepsilon (T^4 - T_{\text{ref}}^4) - Q_V \right] \times |\nabla \alpha_1| \frac{2\bar{\rho} C_p}{\rho_1 C_{p_1} + \rho_2 C_{p_2}}. \end{aligned}$$

В правом столбце на с. 109 в перечисление действующих сил и процессов следует включить давление паров отдачи p_{rec} , а

пункт “поправочный коэффициент...” читать как “поправочные коэффициенты $\frac{2\bar{\rho}}{\rho_1 + \rho_2}$ и $\frac{2\bar{\rho} C_p}{\rho_1 C_{p_1} + \rho_2 C_{p_2}}$ ”.

за перемешивающими решетками-интенсификаторами тепловыделяющих сборок реактора PWR	3	399
<i>Евдокимов С.А., Ермакова Г.В., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф.</i> Исследование воздействия высокоэнтальпийного воздушного потока на эффективность защитного действия антиокислительного покрытия для углеродсодержащих композиционных материалов	3	428
<i>Жбанов В.А., Стасенко А.Л., Токарев О.Д.</i> Исследование теплообмена капли, ускоряемой потоком воздуха вдоль поверхности твердого тела, при обледенении летательного аппарата	6	860
<i>Жигалкин А.С., Любимов Д.А.</i> Анализ RANS/ILES-методом влияния турбулентности набегающего потока на течение в сверхзвуковом воздухозаборнике. Оценка диссипативных свойств разностной схемы на примере моделирования распада однородной изотропной турбулентности в рамках ILES	1	63
<i>Исаев С.А., Никущенко Д.В., Попов И.А., Судаков А.Г., Тряскин Н.В., Юнаков Л.П.</i> Интенсификация теплообмена в облуненном узком канале при трансформации отрывного турбулентного течения с ростом угла уклона уединенной конической лунки	2	235
<i>Карташов Э.М.</i> Краевые задачи для уравнений параболического типа в нецилиндрических областях	5	725
<i>Киверин А.Д., Смыгалина А.Е.</i> Механизмы развития интенсивных динамических процессов при сжигании водорода в камерах сгорания ДВС	1	103
<i>Колесников А.В., Палешкин А.В., Пронина П.Ф., Шеметова Е.В.</i> Моделирование тепловых нагрузок на поверхность космического аппарата в имитаторе с сетчатыми модулями	2	242
<i>Кувыркин Г.Н., Савельева И.Ю., Журавский А.В.</i> Моделирование теплофизических процессов при нанесении полупрозрачного покрытия на охлаждаемую криволинейную подложку	6	916
<i>Кукушинов Н.В., Мамышев Д.Л.</i> Расчетное исследование горения водородно-воздушной смеси в модельном канале при ударно-волновой структуре течения	5	763
<i>Майданик Ю.Ф., Вершинин С.В.</i> Разработка и исследование контурных тепловых труб с плоскими испарителями	3	407
<i>Малай Н.В., Щукин Е.Р., Шостак Ю.И.</i> О влиянии теплообмена на фотофорез нагретой крупной аэрозольной частицы	6	866
<i>Миронов В.В., Толкач М.А., Тлевцежев В.В.</i> Тепловые эффекты и влияние гомогенных реакций в пограничном слое на гетерогенные реакции с углеродом прококсованного слоя теплозащитного покрытия	6	880
<i>Миронов В.В., Толкач М.А., Тлевцежев В.В.</i> Экспериментальное исследование прочности резиноподобной коксующейся теплозащиты	4	575
<i>Озрин В.Д., Филиппов А.С.</i> Новая модель разложения бетона и плавления его остаточных компонентов при взаимодействии с расплавом в шахте водо-водяного реактора при тяжелой аварии	6	906
<i>Петрин А.Б.</i> О фундаментальном решении задач электростатики и теплопроводности для плоскостойких сред	5	740
<i>Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Киселев В.И.</i> Рост субмиллиметровых сферул на поверхности графита при длительном нагреве	4	565
<i>Ростиллов Т.А., Зиборов В.С.</i> Экспериментальное исследование ударных волн в режиме стационарного распространения в полимеризованной эпоксидной смоле	6	922
<i>Семин М.А., Левин Л.Ю., Желнин М.С., Плехов О.А.</i> Моделирование искусственного замораживания породного массива в условиях неоднородной минерализации поровых вод .	3	434
<i>Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И.</i> Экспериментально- теоретическое определение коэффициента межфазового теплообмена при горении гранулированной СВС-смеси в потоке газа	1	81
<i>Токарев Ю.Н., Моисеенко Е.В., Дробышевский Н.И., Бутов Р.А.</i> Точное аналитическое решение нестационарной задачи расчета полей температур		

и механических напряжений в двухслойном цилиндре и его применение для верификации численных моделей.....	2	249
<i>Тукмаков А.Л., Ахунов А.А.</i> Эволюция состава и изменение характера колебаний коагулирующей газозвеси в волновом поле акустического резонатора.....	6	873
<i>Хасхачих В.В., Герасимов Г.Я., Корнильева В.Ф.</i> Термическое разложение медицинских отходов в реакторе пиролиза с неподвижным слоем	1	115
<i>Шагапов В.Ш., Давлетшина М.Р.</i> К вопросу разработки гидратного пласта тепловым воздействием	1	131
<i>Ягодников Д.А.</i> Методика регистрации и анализ амплитудного спектра колебаний напряженности магнитного и электрического поля продуктов сгорания модельного жидкостного ракетного двигателя в зависимости от давления в камере сгорания	1	87
<i>Ягодников Д.А., Ворожеева О.А., Новиков А.О.</i> Экспериментальное исследование процессов сажеобразования при горении переобогащенной кислород-метановой смеси	5	774
<i>Яковенко И.С., Киверин А.Д.</i> Развитие нестационарных процессов горения во вспененных эмульсиях.....	6	928
<i>Khan L.A., Khan M.M.</i> Влияние угловой ориентации оребрения на тепловую зарядку и разрядку блока термоаккумулятора.....	2	265

Методы экспериментальных исследований и измерений

<i>Давлетшин И.А., Михеев Н.И., Паерелий А.А., Шакиров Р.Р.</i> Метод измерения коэффициента теплоотдачи на плоской стенке	3	443
--	---	-----

Новая энергетика

<i>Жук А.З., Борзенко В.И., Иванов П.П.</i> Гидротермальное окисление алюминия и металлогидридное компримирование водорода	5	781
<i>Зайченко В.М., Шевченко А.Л.</i> Энергоэффективная торрефикация с использованием управляемой экзотермической реакции	3	448
<i>Иванов П.П.</i> Термодинамическое и физическое моделирование высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной	6	933
<i>Синельщиков В.А., Сычев Г.А., Фалеева Ю.М.</i> Пиролитическая конверсия биомассы в синтез-газ с заданным соотношением $[H_2]/[CO]$	4	584

Обзоры

<i>Леонтьев А.И., Лущик В.Г., Макарова М.С., Попович С.С.</i> Коэффициент восстановления температуры в сжимаемом турбулентном пограничном слое	3	455
<i>Мелихов В.И., Мелихов О.И., Якуш С.Е.</i> Термическое взаимодействие высокотемпературных расплавов с жидкостями	2	280
<i>Смирнов Б.М., Сон Э.Е.</i> Электрические процессы в атмосферном воздухе	4	589

Краткие сообщения

<i>Андрущенко В.А., Головешкин В.А., Мурашкин И.В., Холин Н.Н.</i> Вихреобразование в прифронтной зоне за ударной волной сильного точечного взрыва в неоднородной атмосфере	4	633
<i>Апфельбаум Е.М.</i> Бинодаль серы и законы подобия для линии единичного фактора сжимаемости	4	629
<i>Володин В.В., Голуб В.В., Ельянов А.Е.</i> Горение водородно-воздушных смесей в канале при кольцевом воспламенении	6	957
<i>Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Г., Ткаченко Л.А., Шайдуллин Л.Р.</i> Экспериментальное исследование осаждения аэрозоля в закрытой трубе с изменяющимся сечением	1	146
<i>Губайдуллин Д.А., Кабиров А.А., Шайдуллин Л.Р., Фадеев С.А.</i> Температурное поле при нелинейных колебаниях газа в канале прямоугольного сечения	6	953

<i>Давыдов А.Г., Ткачев Н.К.</i> Уравнение состояния для расплавов галогенидов цезия	6	942
<i>Дьячков Л.Г., Дзलिएва Е.С., Новиков Л.А., Павлов С.И., Карасев В.Ю.</i> Исследование вращения пылевых частиц в стратифицированном тлеющем разряде в сильных магнитных полях с учетом влияния ионного увлечения	6	938
<i>Жук А.З., Школьников Е.И., Долженко А.В.</i> Экспериментальное исследование рабочих параметров алюмоводного генератора водорода	4	637
<i>Зеодинов М.Г., Костановский А.В., Костановская М.Е., Пронкин А.А.</i> Контактное электрическое сопротивление графита марки МПГ-7 при постоянном и переменном токе	5	789
<i>Зиннатуллин Р.Р., Мусин А.А., Ковалева Л.А.</i> Исследование нагрева нефтематеринских пород в высокочастотном электромагнитном поле методом физико-математического моделирования	1	149
<i>Козлов Г.В., Долбин И.В.</i> Влияние структуры нанонаполнителя на теплостойкость нанокompозитов полиамид-6/органоглина	1	139
<i>Козлов Г.В., Долбин И.В.</i> Расчет и прогнозирование температуры теплового искажения нанокompозитов полиамид-6/органоглина	6	950
<i>Костановский А.В., Костановская М.Е., Зеодинов М.Г., Пронкин А.А.</i> Термический эффект при контактном электрическом сопротивлении графита	6	946
<i>Струлева Е.В., Комаров П.С., Евлашин С.А., Ашитков С.И.</i> Поведение магниевого сплава при высокоскоростной деформации под действием ударно-волновой нагрузки.....	5	793
<i>Суртаев А.С., Назаров А.Д., Миськив Н.Б., Сердюков В.С.</i> Применение высокоскоростной видеосъемки и ИК-термографии для исследования характеристик двухфазного потока и теплообмена при аэрозольном охлаждении нагретой поверхности.....	1	142
<i>Формалев В.Ф., Колесник С.А.</i> Волновой теплоперенос в теплозащитных материалах с нелинейной зависимостью теплопроводности от температуры экспоненциального типа	5	797
<i>Хафизов А.А., Валиев Р.И., Багаутдинова Л.Н., Гайсин Аз.Ф., Гайсин Ал.Ф., Гайсин Ф.М., Сон Э.Е., Фахрутдинова И.Т.</i> Электрический разряд переменного тока в однопроцентном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде при пониженных давлениях	4	625
<i>Tahsini A.M., Anbuselvan K.K.N.</i> О точности данных испытаний снижения лобового сопротивления в гиперзвуковом потоке. Моделирование переходных процессов и временные ограничения	1	153

В мире теплофизики

Рецензия на книгу О.Ф. Шленского, С.И. Антонова, К.В. Хищенко “Акустика высоких частот и больших чисел Маха”	2	319
--	---	-----