\_

## Том 59, номер 5, 2021

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

Некоторые особенности течения и ускорения плазмы в торцевых и магнитоплазмодинамических ускорителях при сильном эффекте Холла	
О. Н. Миронов	643
О необходимости учета гетерогенной рекомбинации атомов при изучении кинетики травления меди в плазме хлора	
Д. В. Ситанов, С. А. Пивоваренок, Д. Б. Мурин	650
Вращение пылевой структуры в сильном неоднородном магнитном поле	
А. Р. Абдирахманов, В. Ю. Карасев, Е. С. Дзлиева, С. И. Павлов, Л. А. Новиков, М. К. Досболаев, С. К. Коданова, Т. С. Рамазанов	657
Фемтосекундная лазерная абляция железа	
Е. В. Струлева, П. С. Комаров, С. А. Ромашевский, С. А. Евлашин, С. И. Ашитков	663
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ	
Термодинамические свойства рутения и осмия	
С. В. Онуфриев	668
Плотность жидкого калия на линии насыщения: краткая история длиною в 50 лет	
Л. Р. Фокин, Е. Ю. Кулямина	679
Теплоемкость и электросопротивление металлов Та и W от точки плавления до 7000 K при импульсном нагреве током	
А. И. Савватимский	686
Вязкоупругие и квазитвердотельные свойства Ni-содержащих бинарных металлических расплавов	
Р. М. Хуснутдинов, Р. Р. Хайруллина, А. Л. Бельтюков, В. И. Ладьянов, А. В. Мокшин	693
Численное моделирование термодинамических параметров углерода	
К. К. Маевский	701
Анализ влияния параметров на эффективность термодинамического цикла бескомпрессорной парогазовой установки	
М. В. Синкевич, Э. Р. Рамазанов, Ю. А. Борисов, О. С. Попель, А. А. Косой	707
ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА	
О некоторых особенностях гравитационного осаждения капель на модель с полусферическим торцем	
А. Ю. Вараксин, Н. В. Васильев, С. Н. Вавилов, К. А. Ходаков	715
Теплообменник "труба в трубе" с диффузорными каналами	
В. Г. Лущик, М. С. Макарова, А. И. Решмин	722
Численное исследование влияния неидеальности газа на фокусировку ударной волны в канале с полусферическим торцом	
В. Ю. Гидаспов, М. Д. Зыонг, Н. С. Северина	730
Акустическая и электрофизическая диагностика двухфазного высокоэнтальпийного потока. Результаты экспериментальных исследований	
А. В. Рудинский, Д. А. Ягодников, С. А. Гришин, А. Е. Горбунов, А. С. Бурков, А. Н. Бобров, Д. Б. Сафонова	737

Состав и свойства газообразных продуктов деструкции резиноподобной теплозащиты	
В. В. Миронов, М. А. Толкач	747
Закалка жидкого углерода на поверхности алмазной подложки	
В. С. Дождиков, А. Ю. Башарин, П. Р. Левашов	755
Экспериментальное исследование высокотемпературного взаимодействия стали со свинцовым теплоносителем	
В. И. Альмяшев, В. Б. Хабенский, Е. В. Крушинов, С. А. Витоль, С. Ю. Котова, Е. В. Шевченко, Е. К. Каляго, А. А. Сулацкий, В. Ф. Стрижов, Н. А. Мосунова	762
Плазмохимический синтез наноразмерных бактерицидных частиц под действием ультразвуковой кавитации	
Н. А. Булычев, Ю. В. Иони, С. Е. Димитриева, С. Н. Чеботарев, Л. Н. Рабинский	770
ОБЗОР	
Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках	

А. И. Леонтьев, Ю. А. Кузма-Кичта, С. В. Веретенников, О. А. Евдокимов				
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ				
Определение теплоемкости в экспериментах импульсного электрического нагрева				
А. В. Костановский, М. Е. Костановская	790			
Оценка влияния теплопроводности металлического теплоносителя на эффективность реакторов на быстрых нейтронах				
А. И. Киселев	794			
Тепломассоперенос на боковых поверхностях затупленных носовых частей гиперзвуковых летательных аппаратов				
В. Ф. Формалев, С. А. Колесник, Е. Л. Кузнецова	797			

УДК 537.533.9

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ И УСКОРЕНИЯ ПЛАЗМЫ В ТОРЦЕВЫХ И МАГНИТОПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИХ УСКОРИТЕЛЯХ ПРИ СИЛЬНОМ ЭФФЕКТЕ ХОЛЛА

#### © 2021 г. О. Н. Миронов\*

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

\**E-mail: holshevnikovaelena@yandex.ru* Поступила в редакцию 02.11.2020 г. После доработки 24.03.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

Рассматриваются некоторые особенности динамики и ускорения плазмы в торцевых и магнитоплазмодинамических ускорителях с внешним осесимметричным магнитным полем, создаваемым соленоидом. Анализ течения плазмы проводится в рамках магнитной газодинамики. Показано, что при сильном эффекте Холла электронная компонента плазмы "вморожена" во внешнее магнитное поле, а линии тока плазмы совпадают с магнитными поверхностями. При этом в идеально проводящей плазме начальные распределения плотности тока и потока массы сохраняются вдоль векторных линий магнитного поля до постепенного распада струи. Это приводит к выносу тока за пределы канала ускорителя и образованию катодной и анодной струй. Вынос тока наблюдается и в эксперименте. Ускорение ионов в рассматриваемых ускорителях происходит под действием градиентов электронного и ионного давления. В случае холодных ионов их ускорение определяется в первом приближении потенциалом ионизации ионов плазмы.

DOI: 10.31857/S0040364421050161

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Плазменные ускорители различных схем и конструкций находят применение в промышленности для напыления деталей покрытиями, в экспериментальной технике, в космонавтике и т.д. [1]. В данной работе рассматриваются некоторые особенности динамики и ускорения плазмы в торцевых и магнитоплазмодинамических (МПД) ускорителях с внешним осевым магнитным полем, создаваемым соленоидом. В настоящее время такие ускорители плазмы исследуются в России в центре Келдыша [2], а в США в NASA [3]. В иностранной литературе они получили название МПД-ускорителей. Характерной особенностью МПД-ускорителей плазмы является наличие анода, выполненного в виде сопла с расширяющейся частью. Катод при этом располагается на оси ускорителя вблизи горла анода и выполнен из торированного вольфрама. В результате экспериментального исследования рабочего процесса в этих ускорителях были обнаружены некоторые особенности течения и ускорения плазмы в них. К таковым можно отнести существование катодной и анодной струй, наличие токов выноса в расширяющуюся часть сопла и за пределы его, высокие скорости ионов в струе и другие эффекты [4, 5]. Обнаруженные явления не получили в литературе должного физического объяснения. Следует отметить, что в приближении идеальной проводимости плазмы общий анализ процессов ускорения ионов в газовых разрядах с различными магнитными полями был проведен в работах А.И. Морозова, Л.С. Соловьева и К.В. Брушлинского [6]. В работах данных авторов удалось установить, что непрерывное ускорение ионов до высоких энергий возможно за счет создания в плазме электрического поля или градиента электронного давления. Однако авторами не проведено сравнения теории с экспериментом. Настоящая статья посвящена анализу наблюдаемых в экспериментах эффектов в торцевых и МПД-ускорителях плазмы с осевым магнитным полем. Анализ проводится в приближении идеальной проводимости плазмы в рамках двухжидкостной магнитной газодинамики.

#### ОСОБЕННОСТИ МПД-УСКОРИТЕЛЕЙ

Существенной особенностью торцевых и МПД-ускорителей является расположение источника плазмы внутри канала ускорителя на оси его симметрии. Это видно из рис. 1, на котором приведена техническая схема ускорителя, взятая из работы [7].

Физическая схема работы МПД-ускорителя с распределением внешнего магнитного поля внутри ускорителя и на выходе из него представлена на рис. 2. Кроме силовых линий магнитного поля, на рис. 2 условно показаны линии тока дугового



**Рис. 1.** Схема МПД-ускорителя: *1* – катод, *2* – соленоид, *3* – монтажный фланец из мягкого железа, *4* – анод, *5* – изолятор из нитрида бора, *6* – трубка подачи газа.

разряда, измеренные в работе [8] при индукции магнитного поля у вершины катода b = 0.125 Тл и b = 0.320 Тл и полном токе разряда J = 250 А, при вкладываемой мощности в разряд 25 кВт.

С увеличением индукции магнитного поля у катода с 0.125 до 0.320 Тл распределение долей тока, протекающих в анодной и катодной струях и в области угловой точки (на рис. 2 скруглена), практически не изменяется [8]. Измерения токов Холла на выходе из ускорителя и в пределах катодной и анодной струй показали их отсутствие до расстояния 19.05 см от среза анода [8]. Далее измерения токов в струях не проводились. Границами струй являются силовые линии магнитного поля, а ток Ј поперек линий магнитного поля протекает в некоторой области вниз по потоку плазмы от сечения x = 19.05 см. Значительное влияние на распределение токов в струе плазмы оказывает давление в камере, в которую истекает струя, т.е. противодавление. В работе [8] при расходе аммиака G == 0.02 г/с давление в камере было 0.05 Торр.

Рассматриваемые ускорители плазмы могут работать как на газах, так и на щелочных металлах. Пусть источник плазмы вырабатывает однократно ионизированную плазму. Будем рассматривать течение квазинейтральной плазмы во внешнем магнитном поле соленоида. Состав плазмы считается замороженным, а плазма невязкой и нетеплопроводной. Обычно магнитное поле у катода такое, что выполняются условия  $R_{il} \ge R_l \gg R_{el}$ , где  $R_{il}$ ,  $R_{el}$  – ларморовские радиусы ионов и электронов, а  $R_l -$  характерный поперечный размер канала. Например, в [7] при работе на аргоне была измерена температура электронов  $T_e$  на расстоянии 5.08 см



Рис. 2. Физическая схема работы МПД-ускорителя: l – катод; 2 – обмотка, создающая магнитное поле; 3 – охлаждаемый водой анод; 4 – анодная струя дуги (0.15J); 5 – катодная струя дуги (0.15J); 6 – область протекания основной доли тока дуги (0.85J) и ионизации рабочего тела; 7 – подача газа (аммиак).

от анода при индукции магнитного поля у катода 0.15 Тл. Она оказалась равной  $T_e = 52000$  К при полном токе разряда J = 500 А и расходе аргона  $G = 8 \times 10^{-6}$  кг/с. Если принять  $T_e$  у катода равной 52000 К, то  $R_{el} = 0.034$  мм. Диаметр горла анода равен 1.91 см, а выходной диаметр сопла анода 2.54 см, т.е.  $R_l = 1.91$  см намного больше  $R_{el}$ . Температура ионов в работе [7] не измерялась. Можно показать, что для таких  $R_{el}$  параметр Холла для электронов  $\omega_e \tau_{el} \ge 1$ , где  $\omega_e -$  циклотронная частота, а  $\tau_{el}$  – время между столкновениями электронов с ионами. В случае однократно ионизированной плазмы при  $\omega_e \tau_{el} \ge 1$  течение плазмы в канале МПД-ускорителей описывается следующей системой уравнений [6]:

$$div(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad div \mathbf{j} = 0, \quad dq_i = dh_i - \frac{dp_i}{nm_i},$$

$$dq_e = dh_e - \frac{dp_e}{nm_e},$$
(1)

$$\frac{\mathbf{j}}{\sigma} = -\nabla \boldsymbol{\varphi} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} - \frac{\mathbf{j} \times \mathbf{B}}{ne} + \frac{\nabla p_e}{ne}, \qquad (2)$$

$$\rho(\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v} = \mathbf{j} \times \mathbf{B} - \nabla p. \tag{3}$$

К этим уравнениям для замыкания системы следует добавить уравнения электродинамики Максвелла. В уравнениях (1)–(3)  $B = b + b_i$ , где b индукция внешнего магнитного поля,  $b_i -$  индукция поля, индуцированного протекающим по плазме током; j - плотность тока,  $p = p_i + p_e$ ;  $n = n_e = n_i$ ;  $\rho \mathbf{v} = n(m_i \mathbf{v}_i + m_e \mathbf{v}_e)$ ;  $\rho = n(m_i + m_e)$ ;  $q_i, q_e$  — количество тепла, подведенного к единице массы ионного и электронного газа;  $h_i, h_e$  — энтальпии ионного и электронного газа; n — концентрация частиц. Остальные обозначения в уравнениях (1)—(3) общепринятые. Из оценки членов в законе Ома следует, что плазму можно считать идеально проводящей, если в ней выполняются следующие условия:

$$\frac{|\mathbf{j} \times \mathbf{B}| \sigma}{n e \mathbf{j}} \sim \omega_e \tau_{ei} \sin \beta \gg 1, \tag{4}$$

$$\frac{\nabla p_e \sigma}{ne |\mathbf{j}|} \sim \frac{\omega_e \tau_{ei} p_e}{|\mathbf{j}| |\mathbf{B}| R_l \rho v^2} \approx \frac{\omega_e \tau_{ei}}{SM_e^2} \gg 1.$$
(5)

Здесь 
$$\beta$$
 – угол между **ј** и **B**;  $S = \frac{|\mathbf{j}|\mathbf{B}|R_i}{\rho v^2}$  – пара-

метр магнитогидродинамического взаимодействия;  $M_e = \frac{v}{a_e}$ ,  $a_e = \sqrt{\frac{k}{m_i}T_e}$  — скорость ионного

звука, *k* – постоянная Больцмана.

Кроме того, величина джоулевой диссипации должна быть мала по сравнению с величиной работы электромагнитной силы:

$$\frac{v\left(\mathbf{j}\times\mathbf{B}\right)\sigma}{\mathbf{j}^{2}} = \frac{|\mathbf{j}\times\mathbf{B}|\sigma}{ne|\mathbf{j}|m_{i}} \sim \frac{\omega_{e}\tau_{ei}\sin\beta}{\xi},$$
(6)

где  $\xi = \frac{m_i J}{e G}$  – параметр обмена [6].

Электрическая проводимость полностью ионизованной плазмы в магнитном поле оценивалась по формулам, приведенным в [9]:

$$\sigma_{1} = 1.98 \frac{ne^{2}}{m_{e}v_{ei}} = 5.6 \times 10^{-8} n_{e}\tau_{ei},$$
  
$$\sigma_{2} = \frac{n_{e}}{m_{e}} \frac{e^{2}}{v_{ei}} \frac{1}{1+\beta^{2}}, \quad \sigma_{3} = \frac{n_{e}}{m_{e}} \frac{e^{2}}{v_{ei}} \frac{\beta}{1+\beta^{2}}$$

Здесь  $\sigma_1$  — проводимость, параллельная магнитному полю;  $\sigma_2$  — проводимость, перпендикулярная магнитному полю;  $\sigma_3$  — холловская компонента проводимости;  $\beta = \omega_e \tau_{ei}$  — параметр Холла для электронов.

Средняя частота электрон-ионных столкновений рассчитывалась по формуле

$$v_{el} = \frac{4}{3} n_e \left(\frac{2\pi k T_e}{m_e}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi \varepsilon k T_e}\right)^2 \ln\lambda.$$

Здесь  $\varepsilon = 8.854 \times 10^{-12} \, \Phi/M$  — электрическая постоянная.

Практические расчеты  $v_{ei}$  и  $\tau_{ei} = 1/v_{ei}$  проводились по формулам, приведенным в работе [10].

Оценим параметры  $\omega_e \tau_{ei}$ , *S*, число Маха ионов М,  $\sigma_1$  для МПД-ускорителя, работающего на литии [11]. В этой работе выполнено наиболее полное из-

мерение локальных параметров  $(T_e, T_i, n_e, b, v_i)$  в струе плазмы на расстоянии 90 см от торца анода при *G* = 0.019 г/с, *J* = 350–450 А, *b* = 0.1 Тл у торца анода, U = 39 В,  $R_1 = 1.9$  см – диаметр полого катода. Заметим, что литий подавался в этой работе через полый катод в сопло в виде пара. Кроме того, в работе [11] дана оценка локальных параметров у катода. Время между столкновениями электронов с ионами  $\tau_{ei}$  или частота электрон-ионных столкновений V<sub>ei</sub> рассчитывались по С.И. Брагинскому [10] и  $\tau_{ei} = 2.7 \times 10^{-8}$  с для  $n_e = 10^{13}$  см<sup>-3</sup>,  $T_e = 4$  эВ; а для  $n_e = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $T_e = 4 \ \Im B$  у катода  $\tau_{ei} = 3 \times 10^{-9}$ . При этом параметр Холла у катода и электрическая проводимость соответственно  $\omega_e \tau_{ei} = 930$ ,  $\sigma_1 = 1.5 \times 10^4$  См/м для  $n_e = 10^{13}$  см<sup>-3</sup>; а для  $n_e = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>  $\omega_e \tau_{ei} = 104.4$ ,  $\sigma_1 = 1.67 \times 10^4$  См/м. В струе плазмы на расстоянии 90 см от торца анода как измерено в [11]  $n_e = 2 \times 10^{12}$  см<sup>-3</sup>,  $T_e = T_i = 2$  эВ при b = 0.1 Тл и G = 0.019 г/с, параметр Холла  $\omega_e \tau_{ei} = 870$ , т.е. много больше единицы.

Типичные для МПД-ускорителей значения характерных параметров плазмы у катода  $n_e = n_i = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $T_e = 4 \text{ эВ}$ , b = 0.2 Тл, J = 350-450 A, G = 0.02 г/с,  $R_i = 0.2 \text{ см}$ ,  $v = 10^4 \text{ м/с}$ .

Для них получаются следующие оценки основных параметров при работе на литии:  $\omega_e \tau_{ei} = 930$ ,  $\xi = 0.9$ , M = 10, S = 8,  $\sigma_1 = 10^4$  См/м. Из оценок основных параметров видно, что условия (4)–(6), при которых плазму можно считать идеально проводящей, достаточно хорошо выполняются в торцевых и МПД-ускорителях плазмы.

Оценим теперь основные параметры для МПД-ускорителя при работе на аргоне [7]. Схема ускорителя приведена на рис. 1. Для типичных значений характерных величин у катода G = 0.02 г/с, J = 300 и 500 A, b = 0.15 и 0.3 Тл на расстоянии 10 см от торца анода при M = 3 получаются следующие оценки основных параметров:  $\omega_e \tau_{ei} = 48$  ( $n_i = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $T_e = 3$  эВ), S = 9.5 (J = 500 A, b = 0.15 Тл),  $\xi = 10.4$ ,  $v_i = 7500$  м/с,  $\tau_{ei} = 1.8 \times 10^{-9}$  с,  $\sigma_1 = 10^4$  См/м.

При уменьшении расхода аргона до G = 0.008 г/с при J = 500 A, b = 0.15 Тл у катода на расстоянии 10 см от торца анода для M = 3 получаются следующие оценки параметров:  $\omega_e \tau_{ei} = 88$  $(n_i = 10^{13} \text{ см}^{-3}, T_e = 4.5 \text{ эВ}), S = 18 (J = 500 \text{ A}, b =$  $= 0.15 \text{ Тл}), S = 18 (J = 500 \text{ A}, b = 0.15 \text{ Тл}), \xi = 26,$  $v_i = 9900 \text{ м/с}, \tau_{ei} = 3.1 \times 10^{-8} \text{ c}, \sigma_1 = 1.7 \times 10^4 \text{ См/м}.$ 

№ 5 2021

Из оценок основных параметров видно, что условия (4)-(6), когда плазму в МПД-ускорителях можно считать идеально проводящей, хорошо выполняются и при работе на аргоне. В работе [7] указано, что число Маха ионов М изменяется от 3 до 6, но параметры разряда, при которых получены числа М ≥ 3, не приводятся. Поэтому в данной статье принято M = 3.

#### ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ И УСКОРЕНИЯ ПЛАЗМЫ

Для течения плазмы в осесимметричном канале в цилиндрической системе координат при  $\frac{\partial}{\partial \theta} = 0$ , **v**{*v*, *w*, *u*}, **b**{*b*<sub>*r*</sub>, -*b*<sub> $\theta$ </sub>, *b*<sub>*x*</sub>}, **j**{-*j*<sub>*r*</sub>, -*j*<sub> $\theta$ </sub>, -*j*<sub>*x*</sub>} из закона Ома (2) в проекции на азимутальную координату получим

$$v_e b_x - u_e b_r = 0, \tag{7}$$

$$\left(\frac{\mathrm{e}}{\mathrm{m}_{i}}\rho u+j_{x}\right)b_{r}-\left(\frac{\mathrm{e}}{\mathrm{m}_{i}}\rho\upsilon+j_{r}\right)b_{x}=0. \tag{8}$$

Из (4) следует, что  $\mathbf{v}_e$  параллельно  $\mathbf{b}$ , т. е. электроны в рассматриваемых системах при  $\omega_e \tau_{ei} \ge 1$ движутся вдоль силовых линий внешнего магнитного поля и выносятся за пределы канала ускорителя. Если ввести функцию потока для внешнего магнитного поля  $\Phi = \int_0^r b_x r dr$ , то из азимутальной компоненты уравнения движения следует, как это показано в [6], что вдоль линии тока сохраняется величина:

$$wr + \frac{e}{m_i}\Phi = \text{const.}$$
 (9)

Полученный интеграл является аналогом известной теоремы Буша [12] для изменения углового момента заряженных частиц в аксиально-симметричных магнитных полях. Согласно соотношению (9), циркуляция скорости плазмы  $\Gamma = \int_{0}^{2\pi} wr d\beta$ может изменяться только при изменении магнитного потока вдоль линии тока плазмы. Поэтому, если в начальной точке любой линии тока угловая скорость плазмы равна нулю, то и везде в потоке вдоль этой линии тока  $\Phi = \text{const}$ , т.е. линии тока совпадают с векторными линиями магнитного поля. В этом случае движение плазмы в целом происходит вдоль линий магнитного поля, так

что  $\frac{dr}{dx} = \frac{b_r}{b_x} = \frac{u}{v}$ , и можно говорить о "вморожен-ности" полностью ионизованной плазмы в маг-

нитное поле.

Можно показать, что для идеально проводящей плазмы в любом сечении магнитной трубки, являющейся трубкой тока, сохраняется величина

$$\frac{e}{m_i}\psi + J = \text{const},\tag{10}$$

где  $\psi = \int_{0}^{r} \rho u r dr$ ,  $J = \int_{0}^{r} j_{x} r dr$  – с точностью до постоянного множителя 2 прасход массы и электрический ток через поперечное сечение магнитной трубки. Действительно, вследствие отсутствия в потоке источников массы и электрического тока можно согласно уравнениям

$$\frac{\partial \Psi}{\partial r} = \rho ur, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -\rho vr, \quad \frac{\partial J}{\partial r} = j_x r, \quad \frac{\partial J}{\partial x} = -j_r r$$

ввести функции потока массы у и электрического тока J, которые в осесимметричном течении удовлетворяют уравнениям  $div(\rho \mathbf{v}) = 0$  и div  $\mathbf{j} = 0$ . Подставим выражения для  $\rho v$ ,  $\rho u$ ,  $j_x$ ,  $j_r$  через соответствующие функции тока в (7). При этом (7) примет вил

$$\left(\frac{e}{m_i}\frac{\partial\Psi}{\partial r}+\frac{\partial J}{\partial r}\right)b_r+\left(\frac{e}{m_i}\frac{\partial\Psi}{\partial x}+\frac{\partial J}{\partial x}\right)b_x=0,$$

или при  $\frac{\partial}{\partial \theta} = 0$ 

$$\mathbf{b} \cdot \nabla \left(\frac{e}{m_i} \psi + J\right) = 0. \tag{11}$$

Полученное соотношение означает, что вдоль векторных линий магнитного поля сохраняется интеграл (10). Из (11) также следует, что в идеально проводящей плазме начальные распределения плотности тока и потока массы сохраняются в потоке вдоль векторных линий магнитного поля. Для магнитной силовой трубки с площадью начального сечения, равной площади источника плазмы (в торцевых системах площадь торца катода, через который подается весь расход массы), в любом поперечном сечении из (11) будем иметь

$$\frac{e}{m_i}G + J = \text{const.}(12) \tag{12}$$

Здесь  $G = 2\pi \int_{0}^{R} \rho u r dr$  — расход массы через магнитную трубку;  $J = 2\pi \int_0^R j_x r dr$  – ток разряда, про-текающий в магнитной трубке. Если везде в потоке w = 0,  $v \| b$  и, следовательно, магнитная трубка будет совпадать с трубкой тока, то интеграл (12) будет сохраняться и в пределах трубки тока. Применительно к торцевым и МПД-ускорителям сохранение интеграла (12) вдоль магнитной силовой трубки приводит к выносу тока за пределы канала ускорителя и образованию катодной струи. В пределах этой струи протекает практически весь ток разряда и сосредоточена вся масса подаваемого в канал газа или пара. При этом предполагается, что весь газ или пар в ускоритель подается через катод, у которого происходит его полная ионизация. В струю частиц из окружающего пространства не поступает, и в самой струе заряженных частиц не образуется. Важно отметить, что образование катодной струи и вынос тока за пределы канала ускорителя в торцевых и МПД-системах наблюдаются и в эксперименте [4, 5].

Выполнение в МПД-ускорителях соотношения (12) приводит, вообще говоря, к невозможности протекания тока поперек векторных линий магнитного поля. Однако в реальных условиях при работе торцевых и МПД-систем интеграл (12) обычно сохраняется на некотором начальном участке катодной струи. Кроме того, индукция магнитного поля за пределами канала ускорителей плазмы быстро уменьшается. При неглубоком вакууме  $(10^{-4}-10^{-2}$  Торр) в области, где  $n_a = n_i (n_a -$ концентрация частиц в окружающем пространстве), становятся сушественными процессы упругих и неупругих столкновений ионов и электронов струи плазмы с атомами остаточного газа. При этом в уравнениях необходимо учитывать члены с джоулевой диссипацией и с объемной ионизацией газа. В случае глубокого вакуума ( $p \le 10^{-4}$  Topp) в струе плазмы возникают колебательные процессы, которые приводят к переносу тока поперек линий магнитного поля.

3. Установим теперь, за счет каких процессов происходит ускорение плазмы в магнитном сопле. Из закона Ома (2) и первого закона термодинамики для электронов можно показать, что в случае идеально проводящей плазмы ( $dq_e = 0$ ) вдоль линий тока электронов, совпадающих с магнитными силовыми линиями, сохраняется величина

$$\varphi - \frac{m_e}{e}h_e = \text{const.} \tag{13}$$

Следовательно, изменение потенциала плазмы  $\varphi$  в магнитном сопле определяется изменением энтальпии электронов вдоль линии тока. Аналогично из уравнения движения плазмы (3) и первого закона термодинамики для ионов в случае  $dq_i = 0$  следует [6], что вдоль линий тока плазмы сохраняется величина

$$\frac{\mathbf{v}^2}{2} + h_i + \frac{e}{m_i} \varphi = \text{const.}$$
(14)

Она будет сохраняться и вдоль силовой линии магнитного поля и при w = 0. Величину потенциала  $\varphi$  при "вмороженности" плазмы в магнитное поле (w = 0), т.е. когда  $v ||b|| u_e$ , можно исключить из (14) с помощью (13). В этом случае вдоль линии тока и вдоль силовой линии магнитного поля будет сохраняться величина

$$\frac{\mathbf{v}^2}{2} + h_i + \frac{m_e}{m_i}h_e = \text{const.}$$
(15)

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5

Из (15) следует, что в торцевых и МПД-ускорителях при "вмороженности" плазмы в магнитное поле ускорение ионов в струйке тока происходит под действием градиентов ионного и электронного давления. Реакция при этом приложена к катоду ускорителей. Если в начальном сечении струйки

тока  $T_e = T_{e0}$ ,  $T_i = T_{i0}$ ,  $h_{i0} = \frac{5}{2} \frac{k}{m_i} T_{i0} + \frac{e}{m_i} U_i$ , где  $U_i$  – потенциал ионизации, а в конечном сечении  $T_e \simeq T_i = T$  и плазма является однократно ионизованной, то максимальная скорость ионов, которую они могут приобрести при расширении в магнитном поле, будет

$$u = \sqrt{2} \left( \frac{5}{2} \frac{k}{m_i} T_{i0} + \frac{5}{2} \frac{k}{m_i} T_{e0} - \frac{5}{2} \frac{k}{m_i} T \right)^{\frac{1}{2}}.$$
 (16)

1

Максимальная скорость ионов в случае, если они холодные ( $T_{e0} \gg T_{i0}$ ), согласно (16), будет определяться выражением

$$u = \sqrt{5\frac{k}{m_i}(T_{e0} - T)}$$

В области преимущественного протекания ионизационных процессов и наличия термодинамического равновесия в плазме, например у катода, температура электронов в первом приближении для одноатомных газов может быть определена

из соотношения  $\frac{e}{m_i}U_i = \frac{5}{2}\frac{k}{m_i}T_{e0}$ . Тогда максимальная скорость ионов плазмы будет равна

$$u = \sqrt{2\frac{e}{m_i}U_i}.$$
 (17)

Для двухатомных газов нужно учитывать энергию диссоциации молекул  $E_d$ . Формулу для расчета скорости ионов на оси струи с учетом энергии диссоциации молекул можно получить из уравнения энергии для одной частицы газа

$$\frac{1}{2}m_iu_i^2 = \frac{1}{2}m_iu_0^2 + E_d + eU_i + eU_{i2}.$$

Здесь  $u_i$  – скорость ионов в струе;  $u_0$  – скорость атомов или молекул у катода;  $E_d$  – энергия диссоциации молекул;  $eU_i$ ,  $eU_{i2}$  – энергии одно- и двукратной ионизации газа. Для скорости ионов на оси струи из уравнения энергии при однократной ионизации газа и  $n_i = n_e$  получаем

$$u_i = \sqrt{2} \left( \frac{u_0^2}{2} + \frac{E_d}{m_i} + \frac{eU_i}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}}.$$
 (18)

В данной формуле считается, что у катода в пределах струи происходит полная диссоциация молекул и полная однократная ионизация атомов. Как измерено в [13], осевые скорости всех ионов и атомов на расстоянии 0.5 см от торца

№ 5 2021

Таблица.

Источник	Рабочее тело	х, см	<i>J</i> , A	<i>G</i> , мг/с	ξ	<i>b<sub>k</sub></i> , Тл	Измеренная <i>u<sub>i</sub></i> , м/с	Расчетная <i>u<sub>i</sub></i> , м/с
[7]	Ar	10.2	300	8	15.5	0.15		8700
			500		25	0.3	9900	
[11]	Li	4.5	475	19	1.8	0.05	20000	12200
					2.3	0.3	12000-16000	12200
[15]	Ar	5.5	650	220	1.23	0.1	9000	8700
[16]	Cs	6	500	100	6.9		2400	2370
					11			
[14]	NH <sub>3</sub>	9.5	300	10	5.3	0.1	15000	14700
	_				12.3	0.5		
[17]	NH <sub>3</sub>	5		20		0.09	22000	22000

анода равны и составляют 2500 м/с. При этом  $\frac{u_0^2}{2} = 3.125 \times 10^6 \frac{\text{M}^2}{\text{c}^2}$ . Значения  $E_d$  и  $U_i$  взяты из справочника [14]. Так как энергия диссоциации NH<sub>3</sub> на N и H в литературе не найдена, а есть для NH и H<sub>2</sub>, то расчеты скорости ионов азота по формуле (18) велись для NH. При этом предполагается, что аммиак сначала диссоциирует на NH и H<sub>2</sub>, а затем на N и H.

Полученное выражение находит подтверждение и в эксперименте. Это видно из таблицы, в которой дано сравнение расчетной и измеренной на оси катодной струи скорости ионов плазмы. В таблице *х* – расстояние от выходного сечения ускорителя до точки, в которой проводились измерения скорости,  $b_k$  — индукция магнитного поля у катода. Эксперименты [13] показывают, что величина измеренной скорости ионов на оси струи проходит через максимум. При этом увеличение скорости обусловлено расширением плазмы в катодной струе и взаимодействием токов с внешним магнитным полем, а уменьшение скорости – взаимодействием ионов с нейтральным газом, охлаждением электронов и рекомбинацией ионов с электронами. Сравнение теории и эксперимента проводилось для максимальной скорости ионов на оси струи. Расчет скорости выполнялся по формулам (17) и (18). В работах, приведенных в таблице, скорость ионов измерялась зондовыми [7] и спектроскопическими методами. Вне струи и в струе плазмы ускорение ионов может происходить и за счет электрического поля Холла  $E = bj \sin \beta$ . Здесь b - индукция магнитного поля в струе,  $j - плотность тока, \beta - угол между$ векторами b и j.

Как видно из таблицы, в большинстве случаев расчетная скорость ионов на оси струи совпадает с измеренной. В работе [7] измерялась скорость ионов не только на оси, также радиальное распределение скорости измерялось в пределах струи за анодом. Из данных [7] следует, что скорость ионов, а следовательно, и плазмы остается постоянной в пределах радиуса анода. Это свидетельствует о существовании катодной и анодной струй в МПД-ускорителях и ускорении плазмы в их пределах. Измерение скорости зондовым методом, как отмечается в [7], приводит к большим ошибкам измерения. Поэтому к полученным в [7] значениям скорости ионов нужно относиться с большой осторожностью.

Впервые показано, что скорость холодных ионов на оси в пределах катодной струи при сильном эффекте Холла определяется потенциалом ионизации газа, и ее можно рассчитать по формуле (17). При работе на литии [11] измеренная скорость ионов на оси струи превышает расчетную. Это может быть связано с двукратной ионизацией атомов лития, потенциал которой равен 75.6 В. Однако вычисленная по (17) скорость ионов лития равна 59000 м/с, т.е. превышает расчетную. Так как работа МПД-ускорителей с полым катодом мало изучена, то превышение измеренной скорости над расчетной можно объяснить высокой температурой электронов и ионов в полом катоде, а также большим падением потенциала в полом катоде. Тем более, в [11] отмечается, что большая скорость ионов реализуется, когда разряд в камере ускорителя горит в высоковольтном режиме при U = 60 В.

В работе [13] за анодом устанавливался второй соленоид, создающий магнитное поле, соосное с соленоидом ускорителя. Распределение скорости плазмы по радиусу струи измерялось на расстояниях x = 5.5 см и 20.5 от торца анода. Давление в камере, в которую истекала струя аргона, было высоким и равнялось 0.76 Торр. Кроме того, измерялось распределение по радиусу скорости вращения плазмы *w* на расстояниях: x = 0.5 см от анода (перед вторым соленоидом), x = 10.5 см от торца анода. Работа выполнена в институте плазмодинамики (ФРГ).

Как видно из рисунков, представленных в [13], скорость ионов на оси струи и вблизи нее на расстоянии x = 5.5 см от анода достигает максимума и равна 8700 м/с. а затем при увеличении радиуса уменьшается до 0 (r = 3 см). В сечении струи x = 20.5 см от торца анода осевая скорость ионов также максимальна вблизи оси и приблизительно равна 4250 м/с. Затем по мере увеличения радиуса в этом сечении осевая скорость плазмы уменьшается и достигает 0 при r = 5 см. Что касается скоростей вращения плазмы, то они значительно меньше осевых и равны 0 на оси и вблизи нее. Например, в сечениях струи x = 0.5 и 10.5 см с увеличением радиуса скорость вращения возрастает и лостигает максимума при r == 1.5 см в сечении x = 0.5 см (w = 900 м/с), а в сечении x = 10.5 см при r = 1.5 - 2.5 см (w = 400 м/с). В сечении x = 20.5 см от торца анода скорость вращения плазмы мала и увеличивается по радиусу линейно от 0 на оси струи до 100-150 м/с при r = 4 см.

В заключение следует заметить, что необходимо комплексное исследование струи плазмы с определением локальных параметров плазмы, скорости ионов и нейтральных атомов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены и оценены параметры, при которых плазму в торцевых и МПД-ускорителях можно считать идеально проводящей. Показано, что идеально проводящая плазма при сильном эффекте Холла "вморожена" во внешнее магнитное поле и силовые линии последнего являются линиями тока электронов и ионов. При этом начальные распределения плотности тока и плотности потока массы газа при его однократной ионизации сохраняются в катодной струе до распада струи вне ускорителя. Ускорение ионов в торцевых и МПД-ускорителях происходит за счет градиентов электронного и ионного давления. Если ионы холодные, т.е. их температура существенно ниже температуры электронов, то максимальная скорость ионов в струе плазмы вне ускорителя определяется потенциалом ионизации рабочего тела. В случае работы МПД-ускорителя на двухатомных газах кроме потенциала ионизации при расчете скорости нужно учитывать и энергию лиссоциации молекул. Расчетная и измеренная скорости ионов при этом практически совпадают.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Плазменные ускорители / Под ред. Арцимовича Л.А. и др. М.: Изд-во машиностроения, 1973. 311 с.
- 2. Кубарев Ю.В., Кирдяшев К.П., Смирнов В.А. Выбор и состояние разработки электрореактивных двигателей мегаваттного класса для межпланетных полетов // Пилотируемые полеты в космос. 2013. № 1(6). С. 66.
- 3. Важенин Н.А., Обухов В.А., Плохих А.П., Попов Г.А. Электрические ракетные двигатели космических аппаратов и их влияние на радиосистемы космической связи. М.: Физматлит, 2012. 431 с.
- 4. *Powers W.E.* Measurement of the Current Density Distribution in the Exhaust of an MPD Arcjet // AJAA J. 1966. V. 4. № 3. P. 545.
- Patrick R.M., Schneiderman A.M. Performance Characteristics of a Magnetic Annular Arc // AJAA J. 1966. V. 4. № 2. P. 283.
- Вопросы теории плазмы / Под ред. Леонтовича М.А. М.: Атомиздат, 1974. Вып. 8. 384 с.
- Burlock J., Brockman P., Hess R.V., Brooks D.R. Measurement of Velocities and Acceleration Mechanism for Coaxial Hall Accelerators // AJAA J. 1967. V. 5. № 3. P. 558.
- 8. *Schneiderman A.M., Patrick R.M.* Axial Current Distribution in the Exhaust of the Magnetic Annular Arc // AJAA J. 1967. V. 5. № 2. P. 249.
- 9. Вулис Л.А., Генкин А.Л., Фоменко Б.А. Теория и расчет магнитогазодинамических течений. М.: Атомиздат, 1971. 384 с.
- Вопросы теории плазмы / Под ред. Леонтовича М.А. М.: Атомиздат, 1963. Вып. 1. 284 с.
- Fradkin D.B., Blackstock A.W., Roehling D.J., Stratton T.F., Williams M., Liewer K.W. Experiments Using a 25-kw Hollow Cathode Lithium Vapor MPD Arcjet // AJAA J. 1970. V. 8. № 5. P. 886.
- 12. Алямовский И.В. Электронные пучки и электронные пушки. М.: Сов. радио, 1966. 455 с.
- 13. *Kogelschatz U.* Doppler-Shift Measurements of Axial and Rotational Velocities in an MPD Arc // AJAA J. 1970. V. 8. № 1. P. 150.
- Физические величины. Спр. / Под ред. Григорьева ва И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 15. *Beth M.U., Cling M.G.* Spectroscopically Measured Profiles of an MPD Arcjet // AJAA J. 1969. V. 7. № 11. P. 2181.
- Blakstock A.W., Fradkin D.R., Roehling D.J., Stratton T.F. A Cesium MHD Arcjet // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 7. P. 3201.
- Sovie R.J., Connoly D.J. A Study of the Axial Velocities in an Ammonia MPD Thruster // AJAA J. 1969. V. 7. № 4. P. 723.

УДК 537.525

## О НЕОБХОДИМОСТИ УЧЕТА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ПЛАЗМЕ ХЛОРА

© 2021 г. Д. В. Ситанов<sup>1,</sup> \*, С. А. Пивоваренок<sup>1</sup>, Д. Б. Мурин<sup>1</sup>

 $^{1} \Phi$ ГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

\**E-mail: sitanov@isuct.ru* Поступила в редакцию 22.09.2020 г. После доработки 22.09.2020 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

Изучена кинетика рекомбинации атомов хлора на стенке плазмохимического реактора и образцах фольгированной меди в зоне положительного столба тлеющего разряда в хлоре. Получены абсолютные значения констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы, и химического взаимодействия атомов хлора с медью, а также вероятности этих процессов в интервале температур 300–600 К. Показано, что без учета процесса гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах вероятность химического взаимодействия атомов хлора с заимодействия атомов хлора с медью, экспериментально получаемая с использованием релаксационной импульсной методики, оказывается завышенной в среднем на 15%.

DOI: 10.31857/S0040364421050185

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Современный уровень развития производства неразрывно связан с разработкой и внедрением в технологический процесс современных инновационных процессов, обеспечивающих прецизионное воздействие на обрабатываемые материалы и детали потоками электронов, различными видами излучения, химически активными частицами (ионами или атомами – радикалами). Такой подход важен для целей точного машиностроения, оптико-механической, электронной промышленности, так как может обеспечить селективную локальную обработку поверхности материалов. В промышленности подобные воздействия на обрабатываемые детали обеспечиваются при помоши газовых разрядов [1-3]. Можно обеспечить прецизионное травление материала, варьируя параметры и условия возбуждения разряда, такие как мощность, вкладываемая в разряд, концентрация химически активных компонент в составе плазмообразующего газа, температура процесса.

Анализ литературы показывает, что при травлении меди, ряда тугоплавких металлов и их сплавов, а также некоторых полупроводников удовлетворительные результаты как по скоростям травления, так и по селективности протравленных структур дает плазма хлора [4–6]. Известно также, что рассмотрение кинетики образования и гибели атомов хлора в разряде позволяет независимо оценить вероятность процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы, и химического взаимодействия атомов хлора с обрабатываемым материалом. Такая задача является актуальной в рамках технологического применения. Во многих областях машиностроения, в частности в электронной промышленности, используют процесс локального травления. В результате образуется продукт плазмохимического взаимодействия за счет реакции активных частиц плазмы (атомов, осколочных радикалов, химически активных ионов) с образцом. В этом случае всегда фиксируется убыль массы обрабатываемого материала, если летучесть продуктов взаимодействия высокая. В технологии такой процесс рассматривается как основной (целевой), который приводит к изменению свойств обрабатываемого материала.

Обработка материалов в газовой среде (газовое травление) отличается от обработки в плазме (плазменная обработка) тем, что в последнем случае образуются химически активные частицы. Применительно к плазме хлора – это атомы и ионы. Как правило, в плазме тлеющего разряда концентрация атомов превышает концентрацию ионов. Именно эти частицы, обладая повышенной реакционной способностью, инициируют травление образца. В то же время, снижение концентрации атомов возможно без травления материала за счет образования на поверхности, ограничивающей плазму, стабильной молекулы. Это может быть стенка реактора и/или обрабатываемый в плазме материал. С технологической точки зрения бывает полезно отдельно рассматривать процессы химического взаимодействия атомов в газовом разряде с обрабатываемыми материалами, которые приводят к образованию продукта взаимодействия, и процессы гибели атомов, приводя-



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – плазмохимический реактор (стеклянная трубка из молибденового стекла марки С-49, диаметром 3.2 см); 2 – исследуемый образец (медь); 3' – электрод (катод); 3'' – электрод (анод); 4 – вращательно-масляный насос ВН-461; 5 – вакуумметр ВТ-2; 6 – термопарный датчик ПМТ-2; 7 – ампула с солью CuCl<sub>2</sub>; 8 – печь; 9 – термопара хромель-алюмель; 10 – милливольтметр Ш4501; 11 – емкость для хранения хлора; 12 – капиллярный масляный реометр; 13 – U-образный масляный манометр; 14 – лампа ДДС-30.

щие только к уменьшению их концентрации в разряде. В связи с этим в данной статье речь идет о двух этих процессах отдельно. Каждый описывается своей константой скорости, и оба процесса имеют различные вероятности протекания. В особенности это важно при моделировании процессов травления, где концентрации атомов выступают как задающий параметр.

Посредством изучения кинетических зависимостей удобно проводить отслеживание динамики изменения (накопления или расходования) в реакторе химически активных частиц. Обработка зависимостей позволяет выяснить механизмы образования и гибели частиц в плазме и характеризовать эти процессы количественно с помощью констант скоростей этих процессов. Получить кинетические зависимости гибели атомов хлора непосредственно в зоне плазмы можно с использованием релаксационной импульсной методики, которая хорошо зарекомендовала себя при использовании различных плазмообразующих сред, в том числе и в хлоре [7, 8]. Одновременно авторы обосновали необходимость использования накопления полезного сигнала с его последующим осреднением для уменьшения шумов и увеличения точности получаемых результатов. В настоящей статье при получении экспериментальных кинетических зависимостей использовался тот же способ.

В работе рассмотрена кинетика рекомбинации атомов в плазме хлора. Отдельно оценен вклад гетерогенной рекомбинации атомов хлора (его гибель с образованием  $Cl_2$ ) на поверхности плазмохимического реактора и на образцах меди при различных температурах. Также определена вероятность химического взаимодействия атомов хлора с медью (результатом данного процесса является образование хлоридов на поверхности медных образцов) в интервале температур от 300 до 600 К.

Результаты работы могут найти применение при разработке технологических процессов прецизионного плазмохимического травления меди в технологии микроэлектроники, а также при изучении гетерогенных стадий ее обработки в условиях газового разряда пониженного давления.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Эксперименты проводились при общем давлении хлора в системе p = 100 Па. Ток разряда и расход плазмообразующего газа поддерживались на уровне i = 11 мА и q = 1.3 см<sup>3</sup>/с соответственно.

Фиксирование этих параметров на определенном уровне было необходимо для минимизации изменения потока ионов на стенку реактора. Для откачки системы использовался вращательно-масляный насос BH-461M 4 с давлением остаточных газов на выходе не более 1 Па и скоростью откачки 1 л/с. Хлор получался непосредственно в вакуумной части установки путем термического разложения соли CuCl<sub>2</sub>, предварительно прокаленной в сушильном шкафу (в качестве исходного продукта использовался кристаллогидрат  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ). Чистота хлора контролировалась спектрально по фоновому проявлению излучения полосы второй положительной системы азота с длиной волны 337.1 нм (переход  $C^{3}\Pi_{u} - B^{3}\Pi_{a}$  с v' = 0 на v'' = 0 колебательный уровень) и полосы СО с максимумом 519.8 нм (переход  $B^{1}\Sigma - A^{1}\Pi$  с v' = 0 на v'' = 2). В первом случае контролировалось отсутствие натекания воздуха, а во втором - отсутствие примесей органики, источником которой могли быть жирные растворители, применяемые для удаления с внутренней поверхности реактора полимерных пленок, образующихся в плазме за счет диффузии масла из систем откачки. Непосредственно перед экспериментом хлор набирался в баллон 11. Образцы меди в виде тонкой фольги укладывались на внутреннюю стенку реактора. Общая загрузка реактора медью не превышала 20%. Данное обстоятельство было необходимо для устранения влияния продуктов взаимодействия меди с хлором на электрофизические параметры плазмы. Температура образца Тизмерялась при помощи калиброванной термопары прибора FLUKE-289, располагаемой в тонком стеклянном капилляре в зоне положительного столба тлеющего разряда в хлоре на внутренней стенке реактора в непосредственной близости с образцами меди.

Особое внимание уделялось процедуре подготовки образцов. Непосредственно перед экспериментом образцы мели полвергались механической очистке с использованием пасты ГОИ (шлифовальные и полировальные пасты на основе оксида хрома(III)), обезжириванию в ацетоне, финишной отмывке в дистиллированной воде с последующей сушкой в конвекционной печи при температуре не более 30°С (15 мин), а затем окончательной сушке под вакуумом в самой установке в течение 30 мин.

Важно отметить, что в процессе экспериментов, особенно при низких температурах, когда летучесть пролуктов взаимодействия меди с хлором оказывалась достаточно низкой, поверхность меди могла загрязняться хлоридами. Этот факт необхолимо было учитывать при планировании экспериментов. Поэтому время каждого эксперимента с медью составляло порядка 10 с. За это время при всех температурах загрязнение образца хлоридами было минимально. Тем не менее каждая очередная партия экспериментов начиналась с очистки внутренней стенки реактора и медных образцов. Стеклянный реактор очищался протиранием плавиковой кислотой, затем дистиллированной водой и в конце ацетоном для осушки. Критерием чистоты внутренней стенки реактора являлось стабильное воспроизведение константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации  $k_r^g$  атомов хлора на мо-либденовом стекле на уровне  $k_r^g = 10.6 \text{ c}^{-1}$  (веро-ятность процесса  $\gamma_r^g = 7.7 \times 10^{-4}$ ) [9] при комнатной температуре.

Связь частоты процесса диффузионной гибели атомов хлора V с вероятностью этого процесса у дает следующее выражение [10]:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\lambda_0^2}{D} + \frac{2R}{\gamma V}.$$
(1)

В работе [9] было показано, что рекомбинация атомов хлора происходит по первому кинетическому порядку в соответствии с механизмом Или–Ридила. Данный механизм предполагает, что на поверхности материалов всегда присутствуют нескомпенсированные химические связи, являющиеся центрами адсорбции частиц, на которых стационарно располагаются атомы хлора, рассматриваемые как центры рекомбинации. На таких центрах адсорбированный атом может находиться достаточно продолжительное время, по сравнению с характерным временем процесса рекомбинации атомов (~0.1 с). Атом из объема может рекомбинировать с таким атомом на поверхности с образованием молекулы, которая уходит в объем. Наряду с химически адсорбированными атомами на поверхности существуют и менее связанные с поверхностью атомы хлора, связь которых с поверхностью описывается механизмами физической адсорбции. С ростом температуры увеличивается миграция физически адсорбированных атомов по поверхности, что приводит к более эффективному заполнению центров рекомбинации и прогнозируемому увеличению вероятности рекомбинашии с повышением температуры.

Учитывая, что 
$$k_r^{g(ch)} = \frac{1}{\tau} = \nu$$
, выражение (1) мож-

но записать следующим образом:

$$\frac{1}{k_r^{g(ch)}} = \frac{\lambda_0^2}{D} + \frac{2R}{\gamma_{g(ch)}V},$$
(2)

и основное расчетное выражение (без учета диффузионного члена) имеет вид

$$\gamma_{g(ch)} = \frac{2R}{V} k_r^{g(ch)}, \qquad (3)$$

где  $V = \sqrt{\frac{8k_{\rm B}T_g}{\pi m}}$  – средняя тепловая скорость ато-мов,  $\lambda_0 = \frac{R}{2.405}$  – эффективная диффузионная длина пробега атомов, D – коэффициент диффузии атомов хлора в  $Cl_2$ , R – радиус реактора, m – масса рекомбинирующей частицы (атома хлора),  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана,  $T_g$  — температура газа вблизи поверхности образца (по сути, и есть температура стенки).

Выражение (3) дает связь константы скорости процесса гетерогенной (g) рекомбинации или химического (ch) взаимодействия (химической рекомбинации) атомов хлора  $k_r^{g(ch)}$  с вероятностью этих процессов  $\gamma_{g(ch)}$ .

Ранее было сказано, что для плазмы хлора можно независимо изучать вероятности гетерогенной рекомбинации атомов хлора

$$Cl_{(g)} + Cl_{(s)} \rightarrow Cl_2$$
 или  $Cl \rightarrow (1/2)Cl_2$  (4)

и химического взаимодействия атомов хлора с образцами меди

$$Cl + Cu_{(g)} \to продукты.$$
 (5)

С целью получения временных зависимостей изменения концентраций атомов и молекул хлора непосредственно в зоне реактора использовалась релаксационная импульсная методика, суть которой заключалась в импульсном питании разряда. Причем схема питания разряда позволяла плавно регулировать как время горения самого разряда, так и время паузы между импульсами тока в пределах определенного периода времени. Таким образом, определяя остаточную концентрацию атомов хлора в момент зажигания разряда после короткой паузы, можно посредством объединения отдельных экспериментов получить кинетическую зависимость гибели атомов хлора. В подобном эксперименте важно подобрать соответствующие времена пауз между импульсами тока для каждого эксперимента так, чтобы на момент времени очередного импульса тока остаточная концентрация атомов хлора (не успевших погибнуть за время паузы) была разной и соответствовала различным интервалам времени. Критерием успешного получения кинетической зависимости рекомбинации атомов хлора, восстанавливаемой по серии независимых экспериментов, является поддержание температуры в пределах всей серии экспериментов одинаковой с точностью до нескольких градусов. Такая разновидность методики хорошо подходит для измерения концентрации атомов хлора в различные интервалы времени.

Кинетическая зависимость рекомбинации атомов хлора может быть получена непосредственно как результат обработки данных по изменению концентрации атомов хлора после очередного длинного импульса тока (обеспечивающего выход концентрации атомов хлора на стационарное значение). Однако при таком подходе возникает трудность в количественном определении концентрации атомов. Гораздо легче использовать излучение разряда на переднем фронте очередного импульса тока. В рассматриваемом случае диагностирование процесса происходило по излучению атомарного хлора (длина волны излучения – 452.6 нм, переход  $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$ ). Учитывая, что характерные времена рекомбинационных процессов на несколько порядков величины больше времени гибели излучающих состояний атомов хлора [11], реализация релаксационной импульсной методики с использованием эмиссионной спектроскопии оказывается вполне оправданной. Анализ возможности использования вышеназванного излучающего состояния хлора в количественных измерениях приведен в [12]. Кроме того, указанный переход лежит в том же оптическом диапазоне, что и область поглощения молекулами хлора внешнего излучения. Это позволило использовать в системе спектрального контроля единый датчик ФЭУ-39А.

Кинетическая зависимость убыли (возрастания) концентрации молекул хлора может быть получена непосредственно при обработке периодических сигналов (в случае импульсного питания разряда) по поглощению молекулами хлора внешнего излучения с использованием методики абсорбционной спектроскопии (АС). В качестве источника внешнего излучения использовалась лампа ДДС-30, дающая непрерывный и линейный спектр излучения в области длин волн 186-360 нм. Молекулярный хлор поглощает излучение в области длин волн 280-380 нм [13], а максимум поглощения приходится на диапазон 315-330 нм. Именно в этом диапазоне выбиралась длина волны, на которой измерялось поглощение. Критерием выбора длины волны поглощения являлось минимальное собственное излучение разряда, поправку на которое приходилось делать при реализации АС. Такой подход был успешно реализован в [14] и показал свою высокую эффективность в качестве диагностического инструмента.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения констант получались из соответствующих кинетических зависимостей в результате их обработки в предположении первого кинетического порядка. Причем релаксационная импульсная методика совместно с эмиссионной спектроскопией учитывала все процессы гибели атомов в разряде (химическое взаимодействие, гетерогенная и объемная рекомбинации), а релаксационная импульсная методика в сочетании с абсорбционной спектроскопией характеризовала только гетерогенную рекомбинацию. Данный факт требует небольшого пояснения. При горении разряда стационарная концентрация атомов хлора определяется совокупностью процессов образования и гибели атомов. При этом большая часть процессов образования атомов хлора инициируется электронным ударом. При выключении разряда (в паузе между импульсами тока) можно считать, что концентрация электронов практически мгновенно (за время  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  с) становится пренебрежимо малой, и изменение концентрации атомов хлора будет определяться процессами (4). (5) и рекомбинацией, протекающей в объеме реактора:

$$Cl + Cl + Cl_2 \rightarrow 2Cl_2$$
.

Данный процесс при давлении 100 Па маловероятен, так как при таком давлении вероятность одновременного столкновения трех частиц очень мала. Константа скорости данного процесса мала, составляет величину порядка  $10^{-31}-10^{-33}$  см<sup>6</sup> с<sup>-1</sup> и уменьшается с увеличением температуры [15].

Таким образом, в паузе между импульсами тока снижение концентрации атомов хлора будет определяться процессами (4), (5). Однако характер процесса (4) также может оказаться неоднозначным ввиду того, что загрузка реактора медью, по указанным выше причинам, практически никогда не бывает 100%-ной. Следовательно, Cl может адсорбироваться как на материале реактора (на молибденовом стекле марки C-49), так и на образцах меди. Вероятность данных процессов может оказаться различной, и гетерогенная стадия рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы, должна описываться двумя процессами:

$$\begin{aligned} \mathrm{Cl}^{Gl}_{(g)} &+ \mathrm{Cl}_{(s)} \to \mathrm{Cl}_{2(s)}, \\ \mathrm{Cl}^{\mathrm{Cu}}_{(g)} &+ \mathrm{Cl}_{(s)} \to \mathrm{Cl}_{2(s)}. \end{aligned}$$

В рамках данной работы учтены вклады этих двух процессов путем составления балансного уравнения, записанного для зоны положительного столба тлеющего разряда в хлоре:

$$k_r^g S_{\Sigma} = k_r^g (\mathrm{Cu}) S (\mathrm{Cu}) + k_r^g (\mathrm{стекло}) S (\mathrm{стекло}), \quad (6)$$

где  $k_r^g$  — экспериментально фиксируемая константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы;  $S_{\Sigma}$  — площадь внутренней по-

верхности реактора в пределах положительного столба тлеющего разряда (301.44 см<sup>2</sup>);  $k_{*}^{g}$ (Си) и  $k_r^g$ (стекло) — константы скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на меди и стекле соответственно: S(Cu) и S(стекло) - сvммарная площадь образцов меди, помещаемых в зону положительного столба разряда, и площадь внутренней поверхности реактора, не занятой медными образцами:  $S(\text{стекло}) = S_{\Sigma} - S(\text{Cu}).$ 

Из выражения (6) получается расчетное выражение для определения константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на мели:

$$k_r^g(\mathrm{Cu}) = \frac{k_r^g S_{\Sigma} - k_r^g(\mathrm{стекло}) S(\mathrm{стеклo})}{S(\mathrm{Cu})}.$$
 (7)

Стоит отметить, что пропорциональный вклад в баланс процессов для различных механизмов гибели атомов хлора характерен для изучения гетерогенных процессов и может быть применен как для изучения кинетики гетерогенной рекомбинации. так и химического взаимодействия атомов хлора с медью. Объясняется это тем, что во всех этих случаях кинетика процесса описывается в рамках первого кинетического порядка. Экспериментальные зависимости интенсивности излучения атомарного хлора линеаризуются в координатах

$$\ln(I_0/I) = f(t), \tag{8}$$

где *I*<sub>0</sub> и *I* – относительные интенсивности излучения Cl (452.6 нм), *t* – время. Нормированная ин-тенсивность прошедшего *I*<sub>tr</sub> через реактор излучения лампы ДДС-30 описывается зависимостью

$$I_{tr} = 1 - e^{-k_r t}.$$
 (9)

Здесь  $k_r$  – константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов в плазме хлора. Константа скорости процесса, описываемого выражением (8), выражается как тангенс угла наклона соответствующей экспериментальной зависимости. Константы скорости процессов, получаемые после обработки экспериментальных данных по выражениям (8) и (9), часто носят эффективный характер и включают в себя в виде пропорциональных членов описание различных механизмов гибели атомов хлора.

С технологической точки зрения наиболее интересна константа скорости процесса химического взаимодействия атомов хлора с медью, особенно при повышенной температуре, где вероятность этого процесса достаточно велика и, кроме того, травление меди является важным технологическим процессом при формировании структуры современных микросхем.

На рис. 2 приведена типичная зависимость интенсивности излучения разряда на длине волны 452.6 нм. Компиляция таких зависимостей при различных длительностях пауз позволяла полу-



Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения разряда на длине волны 452.6 нм ( $I_{\rm Cl}$ , переход  $5p^2p^0_{3/2} \rightarrow$  $\rightarrow 4s^2 p_{3/2}$ ) в пределах одного периода импульса тока, равного 160 мс, длительность паузы – 50 мс; эксперимент выполнен при комнатной температуре.

чать спектральную кинетическую зависимость по выражению (8).

Зависимости, аналогичные рис. 2, были получены для различных партий экспериментов как с образцами меди, так и при их отсутствии в реакторе при различных температурах. Необходимым условием при этом являлся гарантированный выход концентрации атомов хлора (интенсивности излучения I<sub>Cl</sub>) на неизменное (стационарное) значение  $I_0$  в фазе горения разряда.

На рис. 3 приведена спектральная кинетическая зависимость для гетерогенной рекомбинации атомов хлора в полулогарифмическом масштабе на стеклянной стенке реактора при комнатной температуре (9), полученная при обобщении экспериментальных данных, аналогичных рис. 2.

Из данных, приведенных на рис. 3, получена константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле  $k_r^g$  (стекло) =  $= 10.6 \text{ c}^{-1}$  в данном случае при комнатной температуре. Значения, показанные на оси абсцисс рис. 3, можно интерпретировать так же, как длительность пауз в отдельных экспериментах, аналогичных рис. 2.



**Рис. 3.** Зависимость  $\ln(I_0/I)$  от времени, полученная при комнатной температуре (без принудительного нагрева реактора).



**Рис. 4.** Зависимость эффективной константы скорости процесса рекомбинации атомов хлора на внутренней поверхности реактора от температуры в присутствии образцов меди.

На рис. 4 приведена зависимость эффективной константы скорости процесса рекомбинации атомов хлора  $k_r^{\text{ef}}$  на внутренней стенке реактора от температуры в присутствии медных образцов.

Константы (рис. 4) носят эффективный характер вследствие того, что вклады процессов рекомбинации атомов хлора на стекле и меди различны. С использованием выражения (7) и экспериментальных данных по константам скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов на стекле  $k_r^g$  (стекло) (рис. 5) были вычислены константы скоростей процессов химического взаимодействия атомов хлора с медью  $k_r^{ch}$  (Cu) (рис. 6) и с использованием выражения (3) оценены вероятности этого процесса в интервале температур 300–600 К.

Как показывают расчеты по выражению (3), вероятность химического взаимодействия атомов хлора с медью  $\gamma_{ch}$  изменяется в указанном диапазоне температур от  $1.0 \times 10^{-3}$  до  $3.9 \times 10^{-2}$ . Данные цифры вполне разумны, однако для целей детального математического моделирования может потребоваться уточнение данных рис. 6 в плане учета вклада гетерогенной рекомбинации атомов хлора на медных образцах, как это было сделано для стеклянной стенки реактора. Как показывают ранее представленные экспериментальные дан-



**Рис. 6.** Температурная зависимость константы скорости процесса химического взаимодействия хлора с медью без учета гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах.

ные, для зоны положительного столба разряда всегда наблюдается увеличение константы скорости (вероятности) процесса рекомбинации с ростом температуры. Это объясняется более эффективной очисткой центров рекомбинации в разряде. Следовательно, вполне возможно предположить, что гетерогенная рекомбинация (без образования продукта взаимодействия) может наблюдаться и даже конкурировать с процессом гетерогенной рекомбинации атомов на стекле, содержаться в виде дополнительного пропорционального члена в выражении (6) и завышать результаты химического взаимодействия атомов хлора с медью.

Оценить вероятность протекания гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах возможно при использовании импульсного питания разряда совместно с АС, получив зависимости (рис. 4), где константа будет представлена составляющей соответственно гетерогенной рекомбинации атомов на стекле и на медных образцах. После вычислений по балансному уравнению, аналогичному (2), и с учетом значений констант гетерогенной рекомбинации на стекле (рис. 5) были получены значения констант скоростей гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах (рис. 7).

Константы (рис. 7) с точки зрения технологии характеризуют процесс убыли концентрации ато-



**Рис. 5.** Зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле от температуры.



**Рис.** 7. Зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов на медных образцах от температуры.



**Рис. 8.** Зависимость константы скорости процесса химического взаимодействия атомов хлора с медными образцами от температуры, полученная с учетом процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле и меди.

мов хлора в зоне плазмы, не связанный с травлением меди. В связи с этим данные рис. 6 оказываются завышенными, и при вычислении констант скоростей процессов (вероятностей) химического взаимодействия меди с атомами хлора  $k_r^{ch}$  (Cu) необходимо учитывать дополнительную гетерогенную рекомбинацию атомов хлора на меди  $k_r^g$  (Cu) одновременно с процессом гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стекле  $k_r^g$  (стекло).

Введение в выражение (7) дополнительного коэффициента, связанного с гетерогенной рекомбинацией атомов хлора на меди, позволяет получить окончательные значения констант скоростей процессов химического взаимодействия атомов хлора с медными образцами  $k_r^{ch*}$  (Cu) в интервале температур 300–600 K (рис. 8). Вероятность процесса  $\gamma_{ch*}$  в указанном температурном интервале оценивается диапазоном от 7 × 10<sup>-4</sup> до 3.3 × 10<sup>-2</sup>.

Корректный учет процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на образцах, ограничивающих зону плазмы, позволит получать более точные значения констант скоростей процессов химического взаимодействия атомов хлора с медью. Разница в абсолютных значениях получаемых констант на самом деле оказывается не столь велика, однако для решения задач точного прогнозирования характера протекания прецизионных процессов травления микро- и нанослоев данные уточнения могут быть полезными.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием релаксационной импульсной методики независимо определены абсолютные значения вероятностей процессов гетерогенной рекомбинации и химического взаимодействия атомов хлора с медью в плазме хлора непосредственно в зоне разряда. С использованием релаксационной импульсной методики в сочетании с эмиссионной и абсорбционной спектроскопией было показано, что необходимо учитывать гетерогенную рекомбинацию атомов хлора как на стекле, так и на меди. В противном случае константы скорости процесса химического взаимодействия хлора с медью оказываются завышенными.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0007).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
- Мирзаев М.Н., Мамедов Х.Ф., Гарибов Р.Г., Аскеров Э.Б. Изучение термофизических свойств облученного ионизирующим излучением карбида бора // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. С. 390.
- 3. Плебанович В.И., Челядинский А.Р., Васильев Ю.Б., Гладчук А.И., Осипов В.Е. Пошаговый метод ионного легирования кремния в создании интегральных микросхем // Микроэлектроника. 2008. Т. 37. № 3. С. 213.
- Efremov A.M., Sitanov D.V., Svettsov V.I., Balashov D.I. A Comparative Study of Plasma Parameter and Gas Phase Compositions in Cl<sub>2</sub> and HCl Direct Current Glow Discharges // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3020.
- Parker E.R., Thibeault B.J., Aimi M.F., Rao M.P., Mac-Donald N.C. Inductively Coupled Plasma Etching of Bulk Titanium for MEMS Applications // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 10. P. C675.
- 6. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М., Светцов В.И. Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде // Нанотехника. 2011. № 1 (25). С. 69.
- 7. *Невзоров П.И., Словецкий Д.И., Шелыхманов Е.Ф.* Кинетика образования и гибели атомарного фтора при разложении гексафторида серы в тлеющем ВЧ-разряде // ХВЭ. 1987. Т. 21. № 5. С. 458.
- Волынец В.Н., Словецкий Д.И., Строчков А.Я., Трофимов В.Н. Исследование механизмовгибелирадикалов в плазме тлеющего разряда в тетрафторметане // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 54. № 6. С. 1004.
- 9. *Кириллов Ю.В., Ситанов Д.В.* Определение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов хлора в плазмохимическом реакторе релаксационным методом // ХВЭ. 2004. Т. 38. № 3. С. 234.
- 10. *Macko P., Veis P., Cernogora G.* Study of Oxygen Atom Recombination on a Pyrex Surface at Different Wall Temperatures by Means of Time-resolved Actinometry in a Double Pulse Discharge Technique // Plasma Sources Sci. Technol. 2004. V. 13. № 2. P. 251.
- Невзоров П.И., Словецкий Д.И., Шелыхманов Е.Ф. Исследование возбуждения частиц и химических реакций в ВЧ-разряде в галогенсодержащих газах релаксационным методом // РЖХ. Плазмохимия. 1987. Ч. 1. С. 37.
- Ситанов Д.В., Скородумов А.Е., Светцов В.И. Применение метода оптической эмиссионной спектроскопии для определения концентрации атомов хлора в плазме смеси хлора с кислородом // ХВЭ. 2000. Т. 34. № 5. С. 382.
- Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
- Ситанов Д.В., Пивоваренок С.А. Изучение гетерогенной рекомбинации атомов на образцах алюминия в плазме хлора // ТВТ. 2017. Т. 55. № 3. С. 476.
- Hutton E. Recombination of Halogen Atoms // Nature. 1964. V. 203. № 4977. P. 835.

УДК 533.9.01

# ВРАЩЕНИЕ ПЫЛЕВОЙ СТРУКТУРЫ В СИЛЬНОМ НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

## © 2021 г. А. Р. Абдирахманов<sup>1,</sup> \*, В. Ю. Карасев<sup>2</sup>, Е. С. Дзлиева<sup>2</sup>, С. И. Павлов<sup>2</sup>, Л. А. Новиков<sup>2</sup>, М. К. Досболаев<sup>1</sup>, С. К. Коданова<sup>1</sup>, Т. С. Рамазанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: abdirakhmanov@physics.kz Поступила в редакцию 19.09.2020 г. После доработки 21.03.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

Представлены экспериментальные результаты по влиянию внешнего неоднородного магнитного поля на динамику пылевой структуры в стратифицированном тлеющем разряде в гелии. Исследована динамика пылевой структуры при значениях индукции магнитного поля 0–0.2 Т. Установлено, что ранее зафиксированный эффект инверсии направления вращения пылевой структуры в аксиальном однородном магнитном поле в случаях неоднородного магнитного поля существенно подавляется действием радиальной составляющей индукции магнитного поля. Данный эффект обусловлен влиянием компонента силы Лоренца, возникающего из-за осевой составляющей электрического поля и радиальной составляющей магнитного поля.

DOI: 10.31857/S0040364421040013

#### введение

Пылевая плазма – это плазма, которая помимо электронов, ионов и нейтральных атомов содержит заряженные микро- и/или наночастицы (пылевые частицы). Пылевые частицы вводятся в плазму или образуются самопроизвольно в результате физико-химических процессов. По сравнению с электронно-ионной плазмой пылевая плазма обладает рядом уникальных и необычных свойств, таких как сильная связь в системе [1], пылевые акустические волны [2], неустойчивости, вызванные ионным потоком [3, 4], отклонение от экранированного кулоновского взаимодействия [5-8]. Тем самым пылевая плазма становится интересной областью для фундаментальных исследований в области физики плазмы. Кроме того, широкое использование технологий плазменного травления и напыления в микроэлектронике, а также производство пленок и наночастиц в плазме определяют важность исследований пылевой плазмы [9]. Другой важной мотивацией этих исследований является загрязнение плазменного реактора "Токамак" в результате повреждения стенок реактора и дивертора [10, 11].

Как для фундаментальных исследований, так и для практического применения пылевой плазмы наиболее важным вопросом является контроль динамики пылевых частиц, например, с помощью внешнего электрического поля [12, 13], манипуляции лазером [14] и внешнего магнитного поля [15–24]. В частности, магнитное поле используется для управления пространственным положением, степенью упорядоченности, а также динамикой пылевых структур. В настоящей работе акцент сделан на влияние внешнего неоднородного магнитного поля на динамику пылевых частиц.

В стратифицированном тлеющем разряде ранее наблюдалось реверсивное вращательное движение пылевых структур во внешнем продольном (направленном параллельно оси трубки) однородном магнитном поле [25, 26]. Причиной вращения при малых значениях напряженности магнитного поля является сила ионного увлечения, а инверсия направления с увеличением напряженности магнитного поля при определенном критическом значении объясняется вращением газа в страте [25-29]. Предыдущие результаты были получены при однородном продольном магнитном поле. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования во внешнем неоднородном магнитном поле с индукцией магнитного поля до 0.2 Т для изучения влияния поперечной составляющей магнитного поля на динамику пылевых частиц.

#### 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты проводились на установке CryoMagnRoom 0.5-40-8 (с криостатом) [30]. Ее поперечное сечение, вид сверху и сбоку приведе-



**Рис. 1.** СгуоМадпRoom 0.5-40-8: (а) — поперечное сечение:  $1 - \Pi$ ЗС-камера, 2 -катод, 3 -анод, 4 -контейнер с пылевыми частицами, 5 -страта с пылевыми структурами (объект исследования), 6 -лазерная система, 7 -оптическое окно, 8 -сужающая канал тока, 9 -сверхпроводящий соленоид, 10 -резервуар с жидким гелием (20 л), 11 -резервуар с жидким азотом (15 л); (б) – вид сверху; (в) – вид сбоку: 12 -место для разрядной трубки; магнитное поле направлено вверх.

ны на рис. 1. В криогенном резервуаре имеется теплое отверстие, в которое вставляется разрядная трубка (диаметром 35 мм и длиной 1 м) для зажигания тлеющего разряда. Верхний электрод анод, нижний — катод. Никелевые электроды изготовлены в виде полого цилиндра. Высота электромагнита составляет 200 мм, однородное магнитное поле поддерживается в пределах от -70 мм до 70 мм от его центра. Максимальная индукция магнитного поля в центре на оси электромагнита достигает 2.5 Т. Также можно регулировать выходное напряжение высоковольтного источника питания (HVS-5/20) в диапазоне 0–5 кВ.

Визуализация пылевых структур осуществлялась с помощью подсветки плоским красным лазерным лучом. Свет, рассеянный частицами пыли, был зафиксирован с помощью высокоскоростной видеокамеры. Видеозапись производилась сверху или снизу через оптическое окно газоразрядной трубки. В экспериментах для уменьшения влияния катодного пятна на стабильность разряда и формирование стоячих страт использовался диэлектрический элемент, сужающий канал тока (далее — "вставка"). Кроме того, его положение задавало положение первой стоячей страты, т.е. пылевой ловушки, в удобном для наблюдения месте.

Давление в камере в проведенных экспериментах составляло 2.4 Тор, разрядный ток — 1 мА. Монодисперсные частицы меламин-формальдегида с характерным размером 1.1 мкм вводились в тлеющий разряд встряхиванием (с помощью постоянного магнита) контейнера, наполненного пылевыми частицами. В области с однородным магнитным полем в разряде гелия пылевые частицы удерживались в страте при однородном магнитном поле B < 0.14 Т. В области с неоднородным магнитным полем стабильную пылевую структуру можно было получить при B < 0.2 Т.

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проведены в гелии с внешним однородным, а также неоднородным магнитными полями. Отметим, что в предыдущих работах [30, 31] динамика заряженных пылевых частиц в однородном магнитном поле исследовалась с использованием газа неона. Результаты экспериментов с однородным магнитным полем представлены в разд. 2.1. В разд. 2.2, приведены данные, полученные при расположении пылевых частиц в области с неоднородным магнитным полем, где появляется его радиальная составляюшая. Сравнивая результаты для однородного и неоднородного магнитных полей, можно сделать выводы о влиянии радиальной составляющей магнитного поля на динамику пылевых частиц в плазме.

Из-за сложностей диагностики плазмы в используемой установке (слишком узкое отверстие в криостате) не удалось измерить распределение плотности ионов. Но в ранних работах [32, 33] с аналогичными экспериментальными условиями зондовое исследование проводилось без фокусировки на пылевой плазме. Было показано, что во внешнем магнитном поле может возникнуть неустойчивость тока (спиральная нестабильность). Появление неустойчивости тока в газоразрядной пылевой плазме не позволяет удерживать пылевые частицы в стратах при B > 0.14 Т в области с однородным магнитным полем.

2.1. Линамика пылевых частии в однородном магнитном поле. Исследование свойств пылевых структур в однородном магнитном поле продолжается в течение многих лет. В работе [34] впервые было сообщено об инверсии вращения пылевых структур в тлеющем разряде постоянного тока в слабом магнитном поле. Расширяя это исследование до сильного магнитного поля, авторы смогли провести эксперимент в установке CryoMagnRoom со сверхпроводящим электромагнитом, который способен создавать максимальное магнитное поле до 2.5 Т. Исследовалась первая стоячая страта с анодной стороны вставки, в которой сформировалась пылевая структура. Верхний конец вставки (сужающей канал тока) находился на 18 мм ниже пылевой структуры (рис. 2а).

Угловая скорость вращения пылевой структуры в сильном магнитном поле показана на рис. 26; в этом случае электроны и ионы замагни-



П Однородное магнитное поле

□ Неоднородное магнитное поле

**Рис. 2.** Пылевая структура в однородном магнитном поле: (а) – при B = 0 пылевая структура находится в центре соленоида (z = 0), I – положение пылевых частиц, 2 – вставка с верхним торцом при z = -18 мм; угловая скорость вращения пылевой структуры (б) и высота ее левитации (в) в зависимости от индукции магнитного поля.

чены, так как циклотронная частота сопоставима с частотой плазмы. При индукции магнитного поля до 0.07 Т пылевая структура вращается против часовой стрелки (т.е. с отрицательной угловой скоростью) при наблюдении в направлении магнитного поля. Приблизительно при 0.05 Т достигается максимальная отрицательная угловая скорость. В диапазоне от 0.07 до 0.1 Т пылевая структура не вращается. При магнитном поле свыше 0.1 Т направление вращения меняется. При дальнейшем увеличении магнитного поля угловая скорость пылевых частиц возрастает.

Отрицательная угловая скорость вращения пылевых частиц до 0.07 Т связана с увлечением ионами силой Лоренца. В однородном продольном магнитном поле сила Лоренца обусловлена аксиальным магнитным и радиальным электрическим полями. Устойчивое вращение пылевой структуры осуществляется за счет равенства сил ионного увлечения и трения о нейтральный газ. Таким образом, направление вращения пылевых частиц совпадает с направлением вращения ионов (при B < 0.07 T). Следует отметить, что сила увлечения электронами пренебрежимо мала по сравнению с силой увлечения ионами из-за малой массы электронов. Кроме силы ионного увлечения, было обнаружено, что в тлеющем разряде постоянного тока происходит вращение газа разряда за счет вихревых токов в страте, которое усиливается с увеличением напряженности магнитного поля [35]. Это вращение газа создает дополнительную силу увлечения газом, которая направлена противоположно силе увлечения ионами [27, 29]. С увеличением магнитного поля эта сила начинает преобладать над силой увлечения ионами, и при  $B \ge 0.1$  Т направление вращения меняется. На рис. 2в показана высота левитации пылевой структуры при различных значениях индукции магнитного поля. Она растет с увеличением магнитного поля и при B = 0.04 T достигает z = 20 мм. При еще больших значениях индукции магнитного поля высота левитации вначале снижается до z = 12 мм, а затем остается около z = 10 мм при 0.05 T < B < 0.14 T. Необходимо отметить, что z = 10 мм соответствует расстоянию 28 мм между вставкой (расположенной при z = -18 мм) и пылевой структурой. Изменение положения левитации связано с изменением параметров разряда при увеличении напряженности магнитного поля.

**2.2.** Динамика пылевых частиц в неоднородном магнитном поле. Пылевая структура изначально располагалась в области с неоднородным магнитным полем (рис. 3а). Серым цветом на рис. 3 указана область неоднородного магнитного поля. Вставка расположена при z = -100 мм. Пылевая структура формируется в первой страте от вставки со стороны анода.

В области с неоднородным магнитным полем вращение пылевой структуры происходит по часовой стрелке в отличие от описанного выше случая с однородным магнитным полем. Из рис. Зб видно, что угловая скорость возрастает с увеличением индукции магнитного поля до 0.1 Т. Дальнейшее увеличение поля до B = 0.2 Т приводит к уменьшению угловой скорости.

Высота левитации пылевой структуры в зависимости от магнитного поля показана на рис. Зв. При B = 0.1 Т положение пылевых частиц изменялось, из области с неоднородным магнитным полем они перемещались в область практически однородного поля. Наблюдалось устойчивое увеличение высоты левитации пылевых частиц от z = -85 до -15 мм с увеличением напряженности поля от 0 до 0.1 Т. При незначительном возрастании поля в интервале 0.12-0.13 Т наблюдалось резкое увеличение высоты структуры с -60 до -30 мм.



• Однородное магнитное поле

□ Неоднородное магнитное поле

**Рис. 3.** Пылевая структура в неоднородном магнитном поле: (а) – в отсутствие магнитного поля (B = 0) структура *I* находится около нижнего края соленоида при z = -85 мм, верхний торец вставки *2* расположен при z = -100 мм; угловая скорость вращения пылевой структуры (б) и высота ее положения (в) в зависимости от магнитного поля.

Отметим, что с увеличением магнитного поля от 0.1 до 0.2 Т расстояние между вставкой (при z = -100 мм) и пылевой структурой изменялось от примерно 35 до 85 мм.

Отметим, что, хотя угловая скорость показывает нелинейную зависимость от магнитного поля, в случае, представленном на рис. 3, инверсия вращения пылевых частиц не наблюдалась. При B < 0.1 Т направление вращения пылевых частиц в области с неоднородным магнитным полем противоположно направлению вращения в случае однородного магнитного поля, представленном на рис. 2. Это объясняется в разд. 2 эффектом радиальной составляющей магнитного поля.

При B > 0.1 Т положение левитации пылевых частиц меняется от области с неоднородным магнитным полем к области с практически однородным полем, и влияние его радиальной составляющей прекращается. Однако при B > 0.1 Т угловая скорость вращения на рис. Зб значительно меньше, чем на рис. 26. Причиной этого является различие в расстоянии между вставкой и пылевой структурой. В неоднородном поле (рис. 3) оно больше 35 мм и достигает 85 мм, тогда как в однородном поле (рис. 2) наблюдаемое расстояние между вставкой и пылевыми частицами составляет 28 мм (при B > 0.1 T).

Как отмечено выше, функцией вставки является сужение канала тока в разрядной трубке. Тем самым вставка приводит к более высокой концентрации вблизи нее ионов и электронов [36]. Поэтому при удаленном расположении пылевой структуры от вставки, на пылевые частицы действует более слабая вращающая их сила увлечения. Это было подтверждено экспериментом в разряде постоянного тока, проведенным без вставки, в ходе которого пылевые частицы не вращались в однородном магнитном поле [19].

#### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение направления вращения пылевой структуры наблюдалось в области с однородным продольным магнитным полем при разряде газа гелия. Интерпретация этому явлению дана в [25–29], где вращение с отрицательной проекцией угловой скорости (против часовой стрелки) вызвано силой ионного увлечения, а инверсия вращения была связана с газовым потоком в страте в магнитном поле. В этом случае сила ионного увлечения возникает из-за ионного потока, обусловленного силой Лоренца  $\mathbf{E}_r \times \mathbf{B}_r$  (см. ниже).

Если сужающийся канал тока расположен вблизи торца электромагнита, это приводит к образованию пылевой структуры в области с неоднородным магнитным полем (рис. 3). В этой области магнитное поле имеет радиальную составляющую, которая в сочетании с аксиальной составляющей электрического поля создает дополнительную силу Лоренца  $\propto \mathbf{E}_z \times \mathbf{B}_r$ . Рассмотрим изменение потока ионов (т.е. силы ионного увлечения) за счет этой дополнительной составляющей силы Лоренца.

Азимутальный поток ионов (в цилиндрических координатах с осью *z*, направленной вертикально вдоль оси трубки и соленоида), вызывающий вращение пылевой структуры, можно оценить, используя жидкостное описание ионов [37]:

$$(\mathbf{v}_I + \boldsymbol{\vartheta}_I \cdot \boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{\vartheta}_i = q_i \mathbf{E}/m_i + \boldsymbol{\vartheta}_i \times \boldsymbol{\Omega}_I, \qquad (1)$$

где  $\vartheta$  — скорость потока ионов,  $\Omega_I$  — ионно-циклотронная частота, направленная вдоль силовых линий магнитного поля,  $V_i$  — частота столкновений ионов,  $q_i$  — заряд иона.

В работе [20] показано, что при описании вращения пылевых частиц можно пренебречь градиентом ионного давления и центробежной силой, и, кроме того, уравнение движения жидкости (1) обеспечивает качественно и количественно корректное описание экспериментальных результатов по вращению пылевой структуры во внешнем магнитном поле. Магнитное и электрическое поля создают потоки ионов за счет силы Лоренца  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ , которая имеет  $\vec{E} \times \vec{B}$  две составляющие:  $\mathbf{E}_r \times \mathbf{B}_z$  и  $\mathbf{E}_z \times \mathbf{B}_r$ . Направления этих потоков соответствуют направлениям данных составляющих. Соответственно, решение уравнения (1) для скорости азимутального ионного потока имеет две компоненты:

$$\vartheta_{i\theta} = -\frac{q_i E_r}{m} \frac{\Omega_i \sin\alpha}{\vartheta_i^2 + \Omega_i^2 \sin^2 \alpha} + \vartheta_{iz} \frac{v_i \Omega_i \cos\alpha}{\vartheta_i^2 + \Omega_i^2 \sin^2 \alpha}$$

где  $\alpha$  – угол между **B**. и единичным вектором **e**<sub>*r*</sub>, направленным от центра трубки к стенке. В уравнении (2) скорость ионов  $\vartheta_{iz}$  зависит от аксиальной составляющей электрического поля  $E_z$ . Для объяснения экспериментальных результатов, представленных на рис. 3, в уравнении (2) учтено, что радиальная составляющая магнитного поля отрицательна (направлена от стенки трубки к ее оси). Это дает знак плюс перед вторым членом уравнения (2). Ионный поток, определяемый этим уравнением, приводит к силе ионного увлечения, которая уравновешивается трением о газ и вращает пылевую структуру с постоянной азимутальной скоростью  $\vartheta_{d\theta} \cong \vartheta_{i\theta}(n_i \sigma_{id} / n_n \sigma_{nd})$  [37], где  $\sigma_{id}(\sigma_{nd})$  и  $n_i(n_n)$  — сечение передачи импульса при столкновении иона с пылевой частицей (атома с пылевой частицей) и плотность ионов (атомов) соответственно. Возьмем α = π/4 для оценки угловой скорости пылевых частиц. Используя характерные значения для аналогичных параметров разряда, найдем  $n_i \sigma_{id} / n_n \sigma_{nd} \sim 10^{-7}$ ,  $\vartheta_{iz} \sim 10^2$  м/с. Тогда частота вращения будет определена по формуле  $\omega \approx \vartheta_{d\theta}/r_d$  ( $r_d$  – расстояние до центра). Возьмем  $r_d \approx 1$  мм и найдем скорость вращения пылевых



Рис. 4. Распределение магнитного поля.

частиц  $\omega \approx 1$  рад/с. Это качественно согласуется с экспериментальными результатами на рис. Зб. По существу, второй член уравнения (2) приводит к положительному значению  $\omega$  и согласию с экспериментальным наблюдением.

Следует отметить, что для точного количественного расчета необходимо в уравнении (2) учитывать влияние вихревых токов в страте на вращение газа и увлечение им пылевых частиц.

Чтобы дать детальное теоретическое описание динамики пылевых частиц в сильном магнитном поле, необходимо изучить влияние магнитного поля на параметры плазмы газового разряда в различных его областях. Как показывают данные по высоте левитации пылевой структуры, магнитное поле порядка 0.1 Т существенно изменяет параметры газового разряда. Поэтому для описания представленных экспериментальных данных по скорости вращения  $\omega(B)$  и высоте левитации пылевых частиц z(B) необходимо самосогласованное моделирование параметров разряда и динамики пылевых частиц во внешнем магнитном поле.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные наблюдения показывают, что в тлеющем разряде ранее зарегистрированный эффект инверсии вращения пылевой структуры в аксиальном однородном магнитном поле эффективно подавлен радиальной составляющей магнитного поля в области с неоднородным магнитным полем. По мнению авторов, это можно связать с тем, что условие  $E_z \gg E_r$  имеет место в рассматриваемой плазме газового разряда.

В результате этого компонент  $\mathbf{E}_z \times \mathbf{B}_r$  силы Лоренца сильнее влияет на динамику пылевых частиц (через ионы) в области с  $\mathbf{B}_r \neq 0$  по сравнению с компонентом  $\mathbf{E}_r \times \mathbf{B}_z$ .

Эксперимент со сверхпроводящим криомагнитом проводился при поддержке RSF № 18-72-10019. Теоретическая часть работы выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по гранту AP08855651.

Абдирахманов А. благодарит Санкт-Петербургский государственный университет за гостеприимство во время двухмесячной научной стажировки в лаборатории профессора В.Ю. Карасева и, в частности, координатора факультета физики по международной академической мобильности Е. Серову.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

С помощью программы FEMM была получена информация о распределении магнитного поля путем ввода данных электромагнита (рис. 4).

Результаты симуляции показывают, что магнитное поле равномерно распределено в центральных областях электромагнита. Но ближе к торцу электромагнита линии магнитного поля изгибаются, что приводит к появлению радиальной составляющей магнитного поля.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bonitz M., Henning C., Block D.* Complex Plasmas: a Laboratory for Strong Correlations // Rep. Prog. Phys. 2010. V. 73. 066501.
- Rao N.N., Shukla P.K., Yu M.Y. Dust-acoustic Waves in Dusty Plasmas // Planet. Space Sci. 1990. V. 38. № 4. P. 543.
- 3. *Thomas E.* Driven Dust Acoustic Waves with Thermal Effects: Comparison of Experiment to Fluid Theory // Phys. Plasmas. 2010. V. 17. 043701.
- 4. *Kählert H.* Ion-Dust Streaming Instability with Non-Maxwellian Ions // Phys. Plasmas. 2015. V. 22. 073703.
- Ludwig P., Jung H., Kählert H., Joost J.-P., Greiner F., Moldabekov Zh.A., Carstensen J., Sundar S., Bonitz M., Piel A. Non-Maxwellian and Magnetic Field Effects in Complex Plasma Wakes // Europ. Phys. J. D. 2017. V. 52. № 82.
- Sundar S., Moldabekov Zh.A. Plasma-Grain Interaction Mediated by Streaming Non-Maxwellian Ions // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. 063202.
- Sundar S., Moldabekov Zh.A. Ultracold Ions Wake in Dusty Plasmas // New J. Phys. 2020. V. 22. 033028.
- Ramazanov T.S., Moldabekov Zh.A., Gabdullin M.T. Multipole Expansion in Plasmas: Effective Interaction Potentials between Compound Particles // Phys. Rev. E. 2016. V. 93. 053204.
- 9. Abraham J.W., Hinz A., Strunskus T., Faupel F., Bonitz M. Formation of Polymer-Based Nanoparticles and Nanocomposites by Plasma-Assisted Deposition Methods // Europ. Phys. J. D. 2018. V. 72. № 92.
- Vignitchouk L., Ratynskaia S., Tolias P., Pitts R.A., Temmerman G.D., Lehnen M., Kiramov D. Accumulation of Beryllium Dust in Iter Diagnostic Ports after Off-Normal Events // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 20. 100684.
- 11. Kodanova S.K., Bastykova N.K., Ramazanov T.S., Maiorov S.A. Dust Particle Evolution in the Divertor

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

Plasma // IEEE Trans. Plasma Sci. 2016. V. 44. № 4. P. 525.

- Bastykova N.K., Donkó Z., Kodanova S.K., Ramazanov T.S., Moldabekov Z.A. Manipulation of Dusty Plasma Properties via Driving Voltage Waveform Tailoring in a Capacitive Radiofrequency Discharge // IEEE Trans. Plasma Sci. 2016. V. 44. № 4. P. 545.
- 13. Dosbolayev M.K., Utegenov A.U., Ramazanov T.S. Structural Properties of Buffer and Complex Plasmas in RF Gas Discharge-Imposed Electrostatic Field // IEEE Trans. Plasma Sci. 2016. V. 44. № 4. P. 469.
- Melzer A. Laser Manipulation of Particles in Dusty Plasmas // Plasma Sources Sci. Technol. 2001.V. 10. № 2. P. 303.
- Thomas E., Konopka U., Artis D., Lynch B., Leblanc S., Adams S., Merlino R.L., Rosenberg M. The Magnetized Dusty Plasma Experiment (MDPX) // J. Plasma Phys. 2015. V. 81. 345810206.
- Thomas E., Lynch B., Konopka U., Merlino R.L., Rosenberg M. Observations of Imposed Ordered Structures in a Dusty Plasma at High Magnetic Field // Phys. Plasmas. 2015. V. 22. 030701.
- 17. Jaiswal S., Hall T., LeBlanc S., Mukherjee R., Thomas E. Effect of Magnetic Field on the Phase Transition in a Dusty Plasma // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. № 11. 113703.
- Thomas E., Lynch B., Konopka U., Menati M., Williams S., Merlino R.L., Rosenberg M. Pattern Formation in Strongly Magnetized Plasmas: Observations from the Magnetized Dusty Plasma Experiment (MDPX) Device // Plasma Phys. Controlled Fusion. 2019. V. 62. № 1. 014006.
- Abdirakhmanov A.R., Moldabekov Z.A., Kodanova S.K., Dosbolayev M.K., Ramazanov T.S. Rotation of Dust Structures in a Magnetic Field in a DC Glow Discharge // IEEE Trans. Plasma Sci. 2019. V. 47. № 7. P. 3036.
- Kaw P.K., Nishikawa K., Sato N. Rotation in Collisional Strongly Coupled Dusty Plasmas in a Magnetic Field // Phys. Plasmas. 2002. V. 9. № 2. P. 387.
- Konopka U., Samsonov D., Ivlev A.V., Goree J., Steinberg V., Morfill G.E. Rigid and Differential Plasma Crystal Rotation Induced by Magnetic Fields // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 1890.
- Sundar S., Moldabekov Zh.A. Transverse Magnetic Field Influence on Wake Field in Complex Plasmas // Plasma Phys. Controlled Fusion. 2020. V. 62. 105018.
- Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю., Павлов С.И., Новиков Л.А., Майоров С.А. Управление ионным увлечением в пылевой плазме // Письма в ЖЭТФ. 2014. № 11. С. 801.

- 24. Дзлиева Е.С., Новиков Л.А., Павлов С.И., Карасев В.Ю. Пылевая плазма в тлеющем разряде в магнитном поле до 3000 G // Письма в ЖЭТФ. 2018. С. 66.
- Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Pavlov S.I., Ermolenko M.A., Novikov L.A., Maiorov S.A. The Dynamics of Dust Structures under Magnetic Field in Stratified Glow Discharge // Contrib. Plasma Phys. 2016. V. 56. № 3–4. P. 197.
- Vasiliev M.M., Dyachkov L.G., Antipov S.N., Huijink R., Petrov O.F., Fortov V.E. Dynamics of Dust Structures in a DC Discharge under Action of Axial Magnetic Field // EPL. 2011. V. 93. 15001.
- Nedospasov A.V. Motion of Plasma-Dust Structures and Gas in a Magnetic Field // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. 036401.
- Nedospasov A.V., Nenova N.V. Gas Rotation in Discharge with Moving Strata in Longitudinal Magnetic Field // EPL. 2014. V. 108. 45001.
- 29. *Недоспасов А. В.* Вращение газа в разрядах в продольном магнитном поле // УФН. 2015. № 6. С. 613.
- 30. Karasev V., Dzlieva E., Pavlov S., Novikov L., Maiorov S. The Rotation of Complex Plasmas in a Stratified Glow Discharge in the Strong Magnetic Field // IEEE Trans. Plasma Sci. 2018. V. 46. № 4. P. 727.
- Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., D'yachkov L.G., Novikov L.A., Pavlov S.I., Tarasov S.A. The Effect of Magnetic Field on Plasma Particles in Dusty Plasma // Contrib. Plasma Phys. 2019. V. 59. 201800136.
- 32. Арцимович Л.Л., Недоспасов А.В. Радиальное распределение плазмы положительного столба в магнитном поле // Докл. АН СССР. 1962. С. 1022.
- 33. Дашдамиров К.М., Зайцев А.А., Эфендиев К.И. Положительный столб разряда постоянного тока в магнитном поле // Изв. АН Аз.ССР. Сер. ф.-т. и мат. 1971. С. 110.
- Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Ivanov A.Yu., Eikhvald A.I. Rotational Motion of Dusty Structures in Glow Discharge in Longitudinal Magnetic Field // Phys. Rev. E. 2006. V. 74. 066403.
- Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Pavlov S.I. Detection of Eddy Current in the Striation // EPL. 2015. V. 110. № 5. P. 55002.
- Dzlieva E.S., D'yachkov L.G., Novikov L.A., Pavlov S.I., Karasev V.Yu. Fast Rotation of Dust Particle Structures in DC Glow Discharge in a Strong Magnetic Field // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. 085020.
- Sato N., Uchida G., Kaneko T., Shimizu Sh., Iizuka S. Dynamics of Fine Particles in Magnetized Plasmas // Phys. Plasmas. 2001. V. 8. № 5. P. 1786.

2021

УДК 536.2.023;539.893

#### ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ ЖЕЛЕЗА

© 2021 г. Е. В. Струлева<sup>1,</sup> \*, П. С. Комаров<sup>1</sup>, С. А. Ромашевский<sup>1</sup>, С. А. Евлашин<sup>2</sup>, С. И. Ашитков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН) Москва, Россия <sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

> \*E-mail: struleva.evgenia@yandex.ru Поступила в редакцию 23.05.2021 г. После доработки 06.10.2021 г. Принята к публикации 28.10.2021 г.

Методом интерференционной микроскопии исследованы особенности абляции железа при однократном воздействии лазерных импульсов длительностью 60 фс умеренной интенсивности  $10^{12}-10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>. Измерена величина коэффициента отражения и определено значение порога термомеханической абляции по поглощенной плотности энергии. Исследованы эволюция морфологии дна кратеров и зависимость их глубины от плотности энергии лазерных импульсов.

DOI: 10.31857/S0040364421050197

#### введение

Фемтосекундные лазерные импульсы (ФЛИ) используются для решения широкого круга задач, как фундаментальных, так и прикладных, включая: сверление, очистку поверхности от загрязнений, прецизионное послойное удаление материала, наноструктурирование поверхности и т.п. [1–9]. В результате воздействия фемтосекундными дазерными импульсами на конденсированные среды возникает комплекс качественно новых явлений. В случае металлов при ультракороткой длительности импульса возникает уникальное двухтемпературное состояние, характеризуемое горячей электронной и холодной ионной подсистемами. После передачи энергии от электронной подсистемы к ионной и переноса тепла в глубь мишени происходит объемное плавление поверхностного слоя. Плавление сопровождается акустическими явлениями: зарождением волн сжатия и разрежения, формированием ударной волны, возникновением мощных растягивающих напряжений. Действие растягивающих напряжений вызывает кавитационное разрушение в расплаве с последующим отрывом и разлетом части жидкого слоя в виде откольной пластины (термомеханическая абляция) [10-22]. В результате на поверхности металла образуется абляционный кратер с характерной наноструктурированной поверхностью [5–9].

Параметры, описывающие теплообмен и транспорт энергии в двухтемпературном состоянии, в настоящее время определены неокончательно. Теоретические модели о зависимости указанных параметров от электронной и ионной температур до сих пор остаются неподтвержденными экспериментально. В данной работе эксперименты проведены в режиме однократного воздействия с применением прецизионной интерферометрической методики измерений с нанометрическим пространственным разрешением. Такие измерения обладают рядом преимуществ относительно экспериментов по многоимпульсному лазерному воздействию [23], в частности, отсутствует необходимость учитывать изменения свойств поверхностного слоя, модифицированного в процессе воздействия.

В настоящей статье представлены новые экспериментальные результаты о фемтосекундной лазерной абляции железа. Получены не только данные о величине порога откольной абляции железа по поглощенной плотности энергии при однократном измерении, но и об особенностях морфологии и нанорельефа поверхности кратеров при различном превышении плотности энергии над пороговым значением в диапазоне 1.4—11.5 раз.

Полученные экспериментальные данные представляют интерес для тестирования и корректировки теоретических моделей взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с металлом, а также могут быть применены для развития методик прецизионной лазерной обработки и наноструктурирования поверхности материалов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования порога абляции и морфологии кратеров была применена pump—probe-методика фемтосекундной интерференционной микроскопии, которая позволяет регистрировать пространственные распределения фазы отраженной волны от поверхности образца. Методика интерференционной микроскопии обеспечивает про-



Рис. 1. Экспериментальная схема: *1* – фемтосекундная лазерная система, *2* – светоделительная пластинка, *3* – мишень, *4* – фокусирующая линза, *5* – фотодиод, *6* – калориметр, *7* – поляризационные ослабители, *8* – интерферометр Майкельсона, *9* – ПЗС-камера.

странственное разрешение в плоскости мишени 2 мкм и разрешение по глубине 1 нм. Для детального исследования морфологии рельефа модифицированной поверхности использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Экспериментальная схема измерений приведена на рис. 1. Источником ФЛИ являлась титан-сапфировая лазерная система 1, входящая в состав ЦКП "Лазерный фемтосекундный комплекс", генерирующая импульсы длительностью 60 фс на длине волны  $\lambda_1 = 800$  нм с энергией до 2 мДж. Лазерный луч с помощью светоделительной пластины 2 делился на мощный нагревающий и слабый зондирующий, используемый для измерения величины смещения нагреваемой поверхности. Нагревающий р-поляризованный лазерный импульс падал на поверхность мишени 3 под углом 45°. Луч фокусировался линзой 4 с фокусным расстоянием f = 30 см. Для измерения падающей и отраженной от мишени энергии ФЛИ в каждом выстреле применялись калиброванный фотодиод 5 и калориметр Sigma 6 соответственно. Плавная регулировка мощности нагревающего и зондирующего импульсов осуществлялась с помощью поляризационных ослабителей 7.

Измерительный узел представлял собой интерферометр Майкельсона 8, в котором для переноса изображения поверхности мишени в плоскость ПЗС-матрицы 9 использовался микрообъектив с числовой апертурой NA = 0.2. Эксперименты проводились на воздухе.

В качестве мишени использовалась пленка железа толщиной 500 нм, нанесенная методом магнетронного напыления на стеклянную подложку. После каждого воздействия нагревающего импульса мишень сдвигалась на новое место с помощью трехкоординатного микротранслятора. В каждом опыте записывались две интерферограммы: начальная (невозмущенной поверхности до воздействия) и конечная (спустя несколько секунд после воздействия). Интерферограммы обрабатывались с помощью алгоритма двумерного фурье-анализа и процедуры нормировки изображений. Результатом обработки являются пространственные распределения изменения амплитуды и фазы отраженной волны зондирующего излучения, что дает информацию об остаточных изменениях оптических свойств и морфологии поверхности в области нагрева после лазерного воздействия.

Смещение поверхности  $\Delta z$  связано с изменением фазы  $\Delta \phi$  соотношением  $\Delta z = \Delta \phi \lambda_2 / 4\pi$ , где  $\lambda_2 - д$ лина волны зондирующего импульса. Более подробно методика измерений и обработки интерферограмм описана в работах [24–26].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения порога абляции для железа и пространственный параметр пучка были получены с помощью стандартной методики для лазерных импульсов с гауссовым распределением интенсивности по сечению пучка [27]. На рис. 2 приведены результаты измерения порога образования кратера на поверхности мишени. На графике отображены зависимости квадратов радиусов эллиптического кратера вдоль большой  $r_x^2(1)$  и малой  $r_y^2(2)$  осей от логарифма падающей энергии лазерного импульса Е. Точка пересечения прямых, аппроксимирующих экспериментальные значения (маркеры), с осью абсцисс соответствует значению пороговой энергии импульса  $E_{\rm abl}=3.7\pm0.3$  мкДж. Углы наклона аппроксимирующих прямых определяют пространственный параметр гауссова распределения  $r_{0x} = 31$  мкм и  $r_{0y} = 20$  мкм по уровню  $e^{-1}$ . По-лученное значение порога абляции железа по падающей плотности энергии для наклонного падения р-поляризованного излучения на длине волны 800 нм составило  $F_{abl} = E_{abl} / (\pi r_{0x} r_{0y}) \approx 0.2 \, \text{Дж/см}^2$ .

На рис. З приведены результаты измерения энергетического коэффициента отражения нагревающего импульса  $R = E_{refl}/E$  от мишени в зависимости от плотности энергии ФЛИ. Здесь *E* и



Рис. 2. Определение порога абляции железа.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента отражения импульса накачки от превышения над порогом абляции железа.

 $E_{\rm refl}$  — соответственно энергии падающего и отраженного импульсов, измеренные с помощью калиброванного фотоприемника и калориметра.

Измеренное значение коэффициента отражения железа вблизи порога абляции составило  $R \approx 0.57$ . При этом значение порога абляции пленочного образца железа по поглощенной плотности энергии равно  $F^{abs} = (1 - R)F_{abl} = 0.09 \ Дж/см^2$ .

Семейство профилей кратеров для железа в случае превышения плотностью энергии порогового значения в диапазоне 1.8—9.2 раз представлены на рис. 4. На всех профилях заметны резкие вертикальные границы кратера (ступенька), несмотря на гауссово распределение плотности энергии лазерного импульса, что указывает на откольный характер разрушения в расплаве железа после воздействия ФЛИ.

Графики зависимости глубины в центре кратера *h* от превышения плотности энергии нагревающего импульса порогового значения показаны на рис. 5. Каждая точка получена путем измерения глубины *h* в центре кратера после воздействия импульсом с различной энергией. На графике наблюдается монотонный рост глубины кратера с увеличением плотности энергии ФЛИ. Глубина кратера меняется от 16 до 55 нм в диапазоне  $1.4 < F_0/F_{abl} < 11.5$ .

Следует отметить, что поверхность дна кратеров при фемтосекундной абляции покрыта наноструктурами и является сильно шероховатой. Микроинтерферометрия из-за недостаточного пространственного разрешения в плоскости мишени не фиксирует отдельные структуры, а регистрирует осредненную, эффективную глубину рельефа h, которая изображена на графике (рис. 5).

Далее было выполнено детальное исследование структурированной поверхности дна кратеров с нанометрическим разрешением с помощью сканирующей электронной микроскопии. Исследовалась морфология поверхности кратеров, образовав-



**Рис. 4.** Профили кратеров при различном превышении плотности энергии лазерного импульса порога абляции для железа  $F_0/F_{abl}$ : 1 - 1.8, 2 - 5.9, 3 - 9.2.

шихся на поверхности пленочного образца железа после однократного воздействия лазерных импульсов длительностью 60 фс на длине волны 800 нм при различных  $F_0 > F_{abl}$ . На рис. 6 приведены СЭМ-изображения фрагмента центральной части кратеров с одинаковым увеличением.

Морфология поверхности дна абляционных кратеров (рис. 6) представлена хаотическими разветвленными структурами в виде многогранников с наносферами в узлах ячеек, сформированными за счет поверхностного натяжения. Структуры являются застывшими разорванными ячейками нанопены, характерными для термомеханической абляции металла, образующимися в расплаве под действием растягивающих напряжений. Размер сферических наночастиц в диаметре составляет 20-50 нм при  $F_0/F_{\rm abl}$  = 1.8, 50-120 нм при  $F_0/F_{abl} = 5$ , 70–150 нм при  $F_0/F_{abl} = 9.2$ . При  $F_0/F_{abl} \ge 5$  также наблюдается осаждение на поверхности продуктов абляции в виде наносфер, размер которых варьируется от единиц до нескольких десятков нанометров.



**Рис. 5.** Зависимость глубин кратеров h от превышения плотности энергии нагревающего импульса порогового значения  $F_0/F_{abl}$  для железа.

2021



**Рис. 6.** СЭМ-изображения фрагментов поверхности дна абляционных кратеров в центральной части при различных значениях  $F_0/F_{abl}$ : (a) – 1.8, (б) – 5, (в) – 9.2; на вставке – пространственные фурье-спектры СЭМ-изображений модифицированных поверхностей.

На вставке рис. 6 представлены пространственные фурье-спектры СЭМ-изображений модифицированных поверхностей железа. Наблюдаемая радиальная симметричность спектров свидетельствует о хаотичности и отсутствии выделенных направлений в расположении структур, сформированных на дне кратеров. На рис. 7 приведены соответствующие профили сечения данных спектров (здесь A – амплитуда, X – пространственная частота).

Характерный размер ячеистых наноструктур, образующихся на поверхности металлов в резуль-



**Рис. 7.** Спектры пространственных частот наноструктур при различных значениях  $F_0/F_{abl}$ : 1 - 1.8, 2 - 5.9, 3 - 9.2.

тате термомеханической абляции при однократном воздействии ФЛИ, зависит от их термодинамических свойств и параметров лазерных импульсов [8, 9]. Размер ячеек и толщина стенок также имеют тенденцию к росту с увеличением плотности энергии ФЛИ, что связано с ростом глубины прогрева и уменьшением коэффициента поверхностного натяжения расплава с ростом температуры [8]. Приведенные спектры пространственных частот свидетельствуют об увеличении среднего размера наноструктур с ростом флюенса. Характерные размеры ячеек при этом составляют 80-150 нм при  $F_0/F_{abl} = 1.8, 150-200$  нм при  $F_0/F_{abl} = 5, 150-300$  нм при  $F_0/F_{abl} = 9.2$ . Молекулярно-динамическое моделирование дает более полную картину процессов кавитации в расплаве и формирования наноструктур на поверхности абляционного кратера [8].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом оптической интерференционной микроскопии проведено исследование абляции железа при фемтосекундном лазерном воздействии. Результаты измерения порога абляции, морфологии и нанорельефа поверхности кратеров указывают на откольный характер разрушения вещества в конденсированном состоянии, обусловленный кавитационным процессом образования и роста зародышей паровой фазы при растяжении расплава. Измеренный порог откольной абляции железа по поглощенной плотности энергии при однократном воздействии ФЛИ составил  $F^{abs} = 0.09$  Дж/см<sup>2</sup>. С увеличением флюенса наблюдается рост глубины абляционных кратеров и характерных размеров хаотических разветвленных структур на дне. Измерена зависимость изменения глубины абляционных кратеров от плотности энергии ФЛИ.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-00892-20-00). Эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП "Лазерный фемтосекундный комплекс" ОИВТ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhao X., Shin Y.C. Femtosecond Laser Ablation of Aluminum in Vacuum and Air at High Laser Intensity // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 283. P. 94.
- Meunier M., Fisette B., Houle A., Kabashin A.V., Broude S.V., Miller P. Processing of Metals and Semiconductors by a Femtosecond Laser-Based Microfabrication System // SPIE Proc. 2003. V. 6. P. 4978.
- Локтионов Е.Ю., Овчинников А.В., Протасов Ю.Ю., Ситников Д.С. О спектрально-энергетической эффективности фемтосекундной лазерной абляции полимеров // Докл. РАН. 2010. Т. 434. № 1. С. 38.
- 4. Локтионов Е.Ю., Овчинников А.В., Протасов Ю.С., Протасов Ю.Ю., Ситников Д.С. Исследование оптико-механических характеристик процессов взаимодействия ультракоротких импульсов лазерного излучения с полимерными материалами // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 112. № 4. С. 685.
- Ашитков С.И., Комаров П.С., Овчинников А.В., Струлёва Е.В., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Агранат М.Б. Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 6. С. 535.
- Vorobyev A.Y., Guo C. Enhanced Absorptance of Gold Following Multipulse Femtosecond Laser Ablation // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 195422.
- Romashevskiy S.A., Agranat M.B., Dmitriev A.S. Thermal Training of Functional Surfaces Fabricated with Femtosecond Laser Pulses // High Temp. 2016. V. 54. № 3. P. 461.
- Ашитков С.И., Ромашевский С.А., Комаров П.С., Бурмистров А.А., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Агранат М.Б. Образование наноструктур при фемтосекундной лазерной абляции металлов // Квантовая электроника. 2015. Т. 45. № 6. С. 547.
- Romashevskiy S.A., Ashitkov S.I., Agranat M.B. Femtosecond Laser Technology for Solid-State Material Processing: Creation of Functional Surfaces and Selective Modification of Nanoscale Layers // High Temp. 2018. V. 56. № 4. P. 587.
- Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 301.
- Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Cavalleri A., Von der Linde D., Oparin A., Meyer-ter-Vehn J., Anisimov S.I. Transient States of Matter During Short Pulse Laser Ablation // Phys. Rew. Lett. 1998. V. 81. P. 224.
- Bulgakova N.M., Stoian R., Rosenfeld A., Hertel I.V., Campbell E.B. Electronic Transport and Consequences for Material Removal in Ultrafast Pulsed Laser Ablation of Materials // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 054102.
- Agranat M.B., Anisimov S.I., Ashitkov S.I., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Nishihara K., Petrov Yu.V., Khokhlov V.A., Fortov V.E. Dynamics of Plume and Crater Formation after Action of Femtosecond Laser Pulse // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. Iss. 15. P. 6276.
- 14. Иногамов Н.А., Жаховский В.В., Ашитков С.И., Петров Ю.В., Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ниши-

хара К., Фортов В.Е. О наноотколе после воздействия ультракороткого лазерного импульса // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. № 1. С. 5.

- 15. Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И. Особенности абляции тантала при фемтосекундном лазерном воздействии // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 672.
- Ashitkov S.I., Komarov P.S., Struleva E.V., Agranat M.B., Kanel G.I., Khishchenko K.V. The Behavior of Tantalum Under Ultrashort Loads Induced by Femtosecond Laser // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 653. P. 012001.
- Ашитков С.И., Комаров П.С., Овчинников А.В., Струлева Е.В., Агранат М.Б. Прочность жидкого олова в условиях предельно высоких скоростей деформации при фемтосекундном лазерном воздействии // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 8. С. 611.
- Ashitkov S.I., Komarov P.S., Struleva E.V., Inogamov N.A., Agranat M.B. Laser Ablation of Tantalum, Two-Temperature Physics and Strength of Melt // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. 012002.
- Ашитков С.И., Иногамов Н.А., Жаховский В.В., Эмиров Ю.Н., Агранат М.Б., Олейник И.И., Анисимов С.И., Фортов В.Е. Образование нанополостей в поверхностном слое алюминиевой мишени при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. № 4. С. 192.
- 20. Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И. Сравнение фемтосекундной лазерной абляции золота и никеля // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 659.
- Ivanov D.S., Zhigilei L.V. Combined Atomistic-Continuum Modeling of Short-Pulse Laser Melting and Disintegration of Metal Films // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 064114.
- 22. Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Sentis M., Khishchenko K.V., Levashov P.R. Material Decomposition Mechanisms in Femtosecond Laser Interactions with Metals // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 23. P. 235414.
- Gűdde J., Hohlfeld J., Műller J.G., Matthias E. Damage Threshold Dependence on Electron–Phonon Coupling in Au and Ni Films // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 127. P. 40.
- Temnov V.V., Sokolowski-Tinten K., Zhou P., von der Linde D. Ultrafast Imaging Interferometry at Femtosecond-Laser-Excited Surfaces // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. V. 23. № 9. P. 1954.
- 25. Агранат М.Б., Андреев Н.Е., Ашитков С.И., Вейсман М.Е., Левашов П.Р., Овчинников А.В., Ситников Д.С., Фортов В.Е., Хищенко К.В. Определение транспортных и оптических свойств неидеальной плазмы твердотельной плотности при фемтосекундном лазерном воздействии // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. Вып. 6. С. 328.
- Inogamov N.A., Zhakhovskii V.V., Ashitkov S.I., Khokhlov V.A., Petrov Yu.V., Komarov P.S., Agranat M.B., Anisimov S.I., Nishihara K. Two-Temperature Relaxation and Melting After Absorption of Femtosecond Laser Pulse // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. № 24. P. 9712.
- Liu J.M. Simple Technique for Measurements of Pulsed Gaussian-Beam Spot Sizes // Opt. Lett. 1982. V. 7. № 5. P. 196.

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

#### —— ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ ——

УДК 536.413+538.953

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

#### © 2021 г. С. В. Онуфриев

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия E-mail: s-onufriev@yandex.ru Поступила в редакцию 04.11.2020 г. После доработки 04.11.2020 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

В интервале температур от комнатной до температуры плавления рассчитаны температурные зависимости коэффициентов теплового расширения, модулей объемной упругости и теплоемкости  $C_V$ рутения и осмия. Расчеты выполнены на основе имеющихся данных о калорических свойствах рутения и осмия, а также выполненных ранее автором высокотемпературных измерениях теплового расширения данных металлов. Приводится сравнение рассчитанных значений с экспериментальными данными, представленными в литературе.

DOI: 10.31857/S0040364421040165

#### введение

Металлы платиновой группы (МПГ) — рутений, осмий, родий, иридий обладают уникальным набором физико-химических свойств: тугоплавкостью, твердостью, коррозионной стойкостью, каталитической активностью. Несмотря на высокую стоимость, эти свойства делают их и их сплавы все более востребованными в самых разных областях техники.

При комнатной температуре осмий обладает самой высокой твердостью и самым высоким модулем объемной упругости среди металлов [1-6]. По этому показателю за ним следуют рений, иридий, рутений [7, 8]. Осмий имеет один из самых низких температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) среди металлов. При нормальных условиях плотность осмия и иридия выше, чем плотность других элементов (плотность осмия больше плотности иридия) [8]. Осмий, иридий, рутений и родий имеют высокие температуры плавления - 3320, 2707, 2607 и 2230 К соответственно [9]. Однако, несмотря на широкую область твердофазного состояния, термодинамические свойства этих металлов в области высоких температур изучены недостаточно [10]. В частности, за исключением осмия отсутствуют сведения о модуле объемной упругости этих металлов при температурах выше 1000 К.

В [11, 12] при температурах выше 1600 К было выполнено исследование теплового расширения Ru, Os, Rh, Ir (в [11, 12] полином, описывающий совокупность экспериментальных значений для Rh, должен иметь вид

$$\alpha_m \times 10^6 = 9.763 + 3.760 \times 10^{-4} (T - 293) + 8.181 \times 10^{-7} (T - 293)).$$

В работе [13] при температурах выше 1100 К исследована энтальпия рутения и осмия. В [14] представлены калорические свойства этих металлов в интервале температур 5 К $-T_m$  ( $T_m$  – температура плавления). Особенностью этих исследований является то, что все они были выполнены на одних и тех же высокочистых образцах платиновых металлов с высокой точностью. Полученные данные позволяют оценить другие термодинамические свойства этих металлов при высоких температурах, в частности упругие свойства.

В настоящей статье представлены экспериментальные данные о тепловом расширении рутения и осмия, недостаточно полно описанные в литературе, а также расчетные температурные зависимости коэффициентов теплового расширения, мольного объема, модулей объемной упругости, теплоемкости при постоянном объеме, параметров Грюнайзена и Андерсона—Грюнайзена этих металлов (последние два параметра оценены для осмия). Приводится сравнение с имеющимися экспериментальными данными других авторов.

## ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ [11, 12]

Исследование теплового расширения рутения и осмия было выполнено с помощью фотоэлектрического дилатометра, описание которого дано в [11, 12, 15–17]. Был измерен средний интегральный ТКЛР  $\alpha_m$  образцов МПГ с погрешностью не более 0.9%:



**Рис. 1.** Вид образцов с метками на торцах после проведения экспериментов (в виде "флажков"): (а) – образец осмия, метки изготовлены из молибдена; (б) – образец рутения, метки изготовлены из вольфрама; детали сборок – из молибдена.

$$\alpha_m = (L_T - L_{293}) / [L_{293} (T - 293)], \tag{1}$$

где  $L_{293}$  и  $L_T$  – длины образца при температурах 293 К и T.

Образцы нагревались токами высокой частоты в вакууме или инертной среде. Принцип работы дилатометра состоял в преобразовании длины оптического изображения образца во временной интервал, длительность которого измерялась с высокой точностью. Для такого преобразования изображение образца с метками, между которыми измерялось его расширение, с помощью вращающегося зеркала перемещалось перед щелевой диафрагмой и расположенным за ней фотоприемником в направлении, перпендикулярном щели. При этом на выходе фотоприемника (ф. э. у.) появлялся сигнал. длительность которого зависела от длины образца (расстояния между метками) и скорости вращения зеркала. Нагревая образец до различных температур и измеряя длительность такого сигнала, его период (период вращения зеркала) и температуру образца, определяли удлинение образца и рассчитывали коэффициент линейного расширения. При комнатной температуре использовалось теневое изображение образца, при высокой температуре – изображение нагретого светящегося образца.

Предварительно работа установки была проверена на четырех образцах молибдена различной чистоты и конфигурации. Систематического расхождения в полученных данных обнаружено не было. Погрешность измерения среднего ТКЛР молибдена в интервале температур 1600–2600 К составила 0.9% при доверительной вероятности 0.95.

Существенным моментом, влияющим на точность измерения удлинения, является выбор формы меток на образце [16]. Для плохо обрабатываемых МПГ использовались метки из вольфрама или молибдена, закрепленные на торцах образца. Для образцов рутения, родия, иридия использовались метки из вольфрама, для образа осмия — из молибдена. Метки представляли собой отрезки прутков диаметром 3 мм, которые сошлифовывались на половину диаметра в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Вид образцов с метками показан на рис. 1.

Фиксировалось изменение расстояния между правыми краями меток (рис. 1), равное изменению длины образца. Различие в ширине меток – расстояниях от торцов образца до рабочих краев меток – не превышало 0.025 мм, что приводило к пренебрежимо малой погрешности, возникающей из-за различия ТКЛР молибдена (вольфрама) и МПГ. Например, для образца осмия – не более 0.1%.

Вся сборка, включая массивные экраны из молибдена, нагревалась в высокочастотном индукторе, что обеспечивало однородное температурное поле по образцу. Температура образца измерялась с помощью эталонного пирометра ЭОП-66 по модели черного тела, выполненной в виде глухого отверстия по оси образца.

#### РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ

#### Коэффициенты расширения и мольный объем

Средний ТКЛР  $\alpha_m(1)$  и истинный (термодинамический) ТКЛР  $\alpha = (1/L_T)(\partial L_T/\partial T)$  связаны соотношениями

$$\alpha = \left[ (d\alpha_m/dT)(T - 293) + \alpha_m \right] / \left[ 1 + \alpha_m (T - 293) \right],$$
  
$$\alpha_m = \left[ \exp\left( \int_{293}^T \alpha dT \right) - 1 \right] (T - 293)^{-1}.$$
 (2)

Важно знать также коэффициент объемного расширения  $\beta = V_T^{-1} (\partial V_T / \partial T)_p$ , где  $V_T$  – объем образца при температуре *T*.

Рутений и осмий имеют ГПУ-решетку и различные истинные коэффициенты расширения вдоль  $\alpha_{\parallel}$  и перпендикулярно  $\alpha_{\perp}$  главной оси кристалла. Были исследованы поликристаллические образцы данных металлов. Для поликристаллического образца с ГПУ-решеткой истинный ТКЛР – изотропная величина и равна  $\alpha = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$ , а коэффициент объемного расширения  $\beta = 3\alpha$  [18]. Для металлов с кубической решеткой (иридий и родий имеют ГЦК-решетку) как для монокристаллических образцов, так и для поликристаллических  $\beta = 3\alpha$ .

Мольный объем рассчитывается по формуле

$$V = V_0 \exp\left(\int_{T_0}^T \beta dT\right),\tag{3}$$

где  $V_0$  — мольный объем при начальной температуре  $T_0$  (здесь и далее индекс 0 обозначает отнесение параметра к исходной температуре  $T_0$ ). Одна-

ко с учетом изотропности поликристаллических образцов рутения и осмия расчет мольного объема выполнялся по эквивалентной формуле

$$V = V_0 [1 + \alpha_m (T - 293)]^3.$$
 (4)

#### Модули объемной упругости

Интерес представляют температурные зависимости адиабатического  $B_S(T)$  и изотермического  $B_T(T)$  модулей объемной упругости рутения и осмия при атмосферном давлении. По определению  $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S$  и  $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$  и являются величинами обратными к соответствующим сжимаемостям. Модули объемной упругости связаны с коэффициентом объемного расширения  $\beta$ , мольным объемом V, мольными теплоемкостями при постоянном давлении и объеме  $C_P$ ,  $C_V$  и друг с другом известными соотношениями [19]:

$$C_V = C_P - T\beta^2 V B_T, \ B_S / B_T = C_P / C_V,$$
 (5)

$$1/B_{S} = 1/B_{T} - T\beta^{2}V/C_{P}.$$
 (6)

Экспериментально найденные зависимости  $\beta(T)$ , энтальпии H(T) и  $C_p(T)$  позволяют при ряде допущений найти искомые зависимости  $B_S(T)$  и  $B_T(T)$ . Эти допущения относятся к поведению параметров, характеризующих ангармонизм колебаний решетки:

параметра Грюнайзена ү [18]

$$\gamma = \beta V B_S / C_P = \beta V B_T / C_V \tag{7}$$

и параметров Андерсона–Грюнайзена  $\delta_S$  [20]

$$\delta_{S} = -\frac{1}{\beta B_{S}} \left( \frac{\partial B_{s}}{\partial T} \right)_{P} \tag{8}$$

иδ<sub>T</sub>[21]

$$\delta_T = -\frac{1}{\beta B_T} \left( \frac{\partial B_T}{\partial T} \right)_P. \tag{9}$$

Известно, что для различных классов веществ эти параметры при температурах выше температуры Дебая  $\Theta_D$  изменяются мало, что дает возможность найти  $B_S(T)$ . Для оценок будут использоваться два наиболее простых способа получения температурной зависимости  $B_S(T)$ : в первом случае –  $B_{S1}(T)$  – используется зависимость объема от температуры, во втором –  $B_{S2}(T)$  – зависимость энтальпии от температуры.

Оценка адиабатического модуля по зависимости мольного объема от температуры. Установлено [21–23], что для многих веществ – оксидов, галогенидов щелочных металлов, для ряда тугоплавких металлов [22] – при температурах выше  $\Theta_D$ параметр  $\delta$  является приблизительно постоянной величиной (в [23] рассмотрено поведение параметра  $\delta_T$ ).

Полагая  $\delta_{S}$  постоянным, из (8) получаем [24]

$$B_{S1}(T) = B_{S0} \left[ V_0 / V(T) \right]^{o_S}.$$
 (10)

Это соотношение позволяет оценить чувствительность  $B_{S1}$  к варьированию параметра  $\delta_S$ :

$$\frac{\Delta B_{S1}}{B_{S1}} \cong -3\alpha_m (T - T_0) \Delta \delta_S.$$
(11)

Для металлов в области высоких температур  $\alpha_m \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Полагая  $(T - T_0) \sim 10^3 \text{ K}$  и изменяя  $\delta_S$  на единицу, что при типичном значении  $\delta_S \approx 5$  соответствует 20%, получим изменение  $B_{S1}$  на ~3%, т.е.  $B_{S1}$  слабо зависит от  $\delta_S$  и можно надеяться на то, что даже при грубой оценке  $\delta_S$  можно будет получить  $B_{S1}$  с приемлемой точностью.

В [25] получено, что  $\delta_S = 2\gamma$  для твердых тел, у которых коэффициент Пуассона не зависит от объема. Для оценки  $\delta_S$  обычно используется данное соотношение, из которого при допущении о постоянстве  $\delta_S$  следует постоянство параметра  $\gamma$  и, в частности, равенство его значению при  $T_0$ , т.е.  $\gamma = \gamma_0$ ,  $\delta_S = \delta_{S0} = 2\gamma_0$ . При начальной (комнатной) температуре все величины, необходимые для расчета параметров Грюнайзена и Андерсона–Грюнайзена, как правило, известны.

Оценка адиабатического модуля по зависимости энтальпии от температуры. Для расчета вторым способом использовалась формула [22, 24]

$$B_{S2}(T) = B_{S2}(T_0) - (\gamma \delta_S / V_0) [H(T) - H(T_0)], \quad (12)$$

где H(T),  $H(T_0)$  – значения энтальпии при температурах T и  $T_0$ . При расчете по данной формуле также полагается  $\delta_S = 2\gamma_0$ .

Представляет интерес интервал температур от комнатных до температуры плавления и, в частности, интервал 1600–2600 К, в котором было измерено тепловое расширение. Выше отмечено, что параметр  $\delta_S$  приблизительно постоянен для металлов при  $T > \Theta_D$ . Температуры Дебая платиновых металлов примерно равны [8]: Ru – 600 K, Os – 500 K, Rh – 480 K, Ir – 420 K, т.е. можно предполагать, что для металлов МПГ в рассматриваемом интервале температур параметр  $\delta_S$  будет меняться мало.

#### Осмий

В [11—13] был исследован поликристаллический образец осмия (рис. 1а, Оѕ более 99.99 мас. %), изготовленный из порошка методом дуговой вакуумной плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом.

Измерения энтальпии осмия в интервале температур 1155–2962 К с погрешностью 0.5–0.8%

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

	1		A							
<i>Т</i> , К	$\alpha_m \times 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	Т,К	$\alpha_m \times 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	Т,К	$\alpha_m \times 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	Т,К	$\alpha_m \times 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$			
Осмий										
1645	5.491	2287	6.248	1693	5.579	2394	6.335			
1762	5.657	1744	5.582	1811	5.657	2441	6.41			
1858	5.704	1888	5.759	1951	5.82	2451	6.431			
1902	5.808	1988	5.918	2052	5.963	2511	6.496			
2003	5.899	2156	6.049	2143	6.067	2548	6.513			
2146	6.065	2226	6.16	2146	6.058	2572	6.557			
2208	6.158	2340	6.289	2288	6.207					
2212	6.12	2368	6.336	2337	6.278					
2282	6.236	1631	5.512	2385	6.316					
		I	Руте	сний	• •	I	ļ.			
1737	8.689	2252	10.018	2091	9.605	1863	9.053			
1845	9.061	2273	10.085	2180	9.852	1928	9.226			
1912	9.237	2312	10.178	2189	9.888	1939	9.239			
1969	9.345	1617	8.383	2197	9.919	2024	9.421			
2200	9.934	1666	8.611	2211	9.933	2207	9.925			
2040	9.521	1717	8.694	2218	9.934	2240	9.951			
2075	9.593	1752	8.827	2219	9.963	2289	10.115			
2089	9.626	2232	9.937	2226	9.955	2321	10.173			
2136	9.756	2252	10.018	2232	9.962	2356	10.296			
2138	9.761	1798	8.866	2262	10.058	2411	10.435			
2170	9.862	1888	9.089	2304	10.169	2436	10.523			
2205	9.908	1974	9.326	2381	10.371					
2232	9.937	1982	9.34	1814	8.942					

Таблица 1. Экспериментальные значения среднего ТКЛР осмия и рутения [11, 12]

[13, 14] были выполнены методом калориметра смешения. В [14] представлены температурные зависимости теплоемкости и энтальпии осмия в интервале температур 5 К $-T_m$ , полученные в результате совместной обработки низко- и высокотемпературных данных.

Тепловое расширение осмия исследовалось в атмосфере высокочистого аргона в интервале температур 1600—2600 К [11, 12]. Экспериментальные значения приведены в табл. 1. Погрешность данных при температурах 1600 и 2600 К составляла 0.9 и 0.7% при доверительной вероятности 0.95.

Результаты измерения среднего ТКЛР аппроксимированы линейной зависимостью, коэффициенты которой находились методом наименьших квадратов (МНК)

$$\alpha_m = 3.958 \times 10^{-6} + 1.138 \times 10^{-9} (T - 293).$$
(13)

Здесь и далее температура соответствует температурной шкале МПТШ-68, в которой были

получены экспериментальные данные. Небольшие различия действующей шкалы температур МТПШ-90 и МПТШ-68 в области высоких температур не сказываются на дальнейших оценках. Также не делается различия между данными, полученными в вакууме и в газовой среде при давлении, близком к атмосферному.

В цитируемых ниже экспериментальных исследованиях сжимаемости осмия и рутения начальная температура выбиралась равной 300 К. В настоящей статье значение  $T_0 = 298.15$  К принимается в качестве начального, так как инкремент энтальпии отсчитывается от этой температуры.

В табл. 2 представлены рассчитанные по формулам, (2), (4), (13) коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и мольный объем *V* осмия. Погрешности коэффициентов составляют ~10%, мольного объема – ~0.5%. Начальные значения этих величин при 298.15 К получены линейной интерполяцией данных [26] в интервале температур 293.15–300 К. В табл. 2 ча-

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

671

<i>Т</i> , К	$\alpha \times 10^6$ , K <sup>-1</sup>	$\beta \times 10^5  \mathrm{K}^{-1}$	<i>V</i> × 10 <sup>6</sup> , м <sup>3</sup> /моль	<i>H<sub>T</sub> – H<sub>298</sub>,</i> Дж/моль, [14]	С <sub>Р</sub> , Дж/ (моль К), [14]	<i>С<sub>V</sub>,</i> Дж/(моль К)	<i>В<sub>S1</sub>,</i> ГПа	<i>В<sub>S2</sub>,</i> ГПа
298.15	4.997	1.499	8.4217	0	24.6	24.31	417	417
300	5.00*	1.500	8.422*	46	24.63	24.34	417	417
400	_	_	_	2556	25.48	25.07	_	414
500	_	_	_	5131	26.00	25.46	_	411
600	_	_	_	7752	26.39	25.72	_	409
700	_	_	_	10408	26.72	25.90	_	406
800	_	_	_	13095	27.02	26.05	_	403
900	_	_	_	15811	27.30	26.16	_	400
1000	_	_	_	18556	27.59	26.28	_	397
1100	_	_	_	21 3 31	27.90	26.41	_	394
1200	_	_	_	24138	28.25	26.56	_	391
1300	_	_	_	26982	28.63	26.74	_	387
1400	_	_	_	29866	29.07	26.97	_	384
1500	_	_	_	32798	29.56	27.24	_	381
1600	6.884	2.065	8.602	35781	30.11	27.56	381	378
1700	7.105	2.131	8.620	38821	30.71	27.92	377	375
1800	7.325	2.198	8.639	41924	31.35	28.31	374	371
1900	7.545	2.264	8.658	45093	32.04	28.75	370	368
2000	7.765	2.329	8.678	48332	32.75	29.19	367	364
2100	7.984	2.395	8.699	51645	33.49	29.66	363	361
2200	8.202	2.461	8.720	55032	34.25	30.15	359	357
2300	8.420	2.526	8.741	58495	35.02	30.63	355	353
2400	8.638	2.591	8.764	62035	35.79	31.11	352	349
2500	8.855	2.656	8.787	65652	36.55	31.57	348	345
2600	9.071	2.721	8.811	69346	37.31	32.03	344	341
2700	—	—	_	73114	38.06	32.47	_	337
2800	—	_	_	76956	38.79	32.89	_	333
2900	_	_	_	80871	39.5	33.29	_	329
3000	—	—	_	84855	40.19	33.66	—	324
3100	—	—	_	88908	40.86	-	—	320
3200	—	—	—	93026	41.51	-	—	316
3300	—	—	_	97208	42.13	-	_	311

\* Данные [26].

стично приведены также данные об инкременте энтальпии  $H_T - H_{298}$  и теплоемкости  $C_P$  [14].

На рис. 2 полученная зависимость  $\beta(T)$  сравнивается с данными [6], [26]. Все зависимости имеют линейный характер, причем наклон прямых [6] и [26] почти одинаков, а наклон зависимости данной работы несколько выше. Все работы согласуются друг с другом в пределах 2–11%, что примерно соответствует погрешностям данных.

В табл. 2 представлен адиабатический модуль упругости осмия  $B_{S1}$ , рассчитанный первым способом. Начальное значение  $B_{S0} = 417$  ГПа рассчитывалось по формуле (6) с использованием значения  $B_{T0} = 413$  ГПа [27] и данных табл. 2. По фор-



Рис. 2. Зависимость коэффициента объемного расширения осмия от температуры: *1* – данные настоящей работы (измерения среднего ТКЛР Оѕ выполнены в 1989 г. [11]); *2* – эксперимент [6] (2010); *3* – обобщение экспериментальных данных [26] (2018); данные [6, 11] в [26] не вошли.

муле (7) получены параметры  $\gamma_0 = 2.14$  и  $\delta_{50} = 2\gamma_0 = 4.28$ . По данным [7] для осмия при 298 К  $B_{70} = 426$  ГПа и  $\gamma_0 = 2.02$ . Эти значения согласуются с настоящими оценками.

Температурная зависимость  $B_{S1}(T)$  рассчитывалась по формуле (10) и найденному  $\delta_{S0}$ . Результат расчета показан на рис. 3 линией 3. Там же линией 4 показан результат расчета адиабатического модуля упругости вторым способом – B<sub>52</sub>. Расчет выполнен в интервале температур 300-3300 К (почти до плавления осмия), перекрывающем интервалы измерения энтальпии и теплового расширения. Эти значения также представлены в табл. 2. Расчет  $B_{S2}$  проводился по формуле (12) с использованием данных табл. 2 при тех же  $\gamma_0 =$ = 2.14 и  $\delta_{S0}$  = 4.28, что и в первом случае. Из табл. 2 видно, что оценки  $B_{S1}$  и  $B_{S2}$ , выполненные двумя способами, практически совпадают друг с другом (наибольшее отличие составляет 0.8% при 1600 К). Погрешность оценок этими двумя способами согласно [24] составляет ~15%.

На рис. 3 прямой линией 1 показана экспериментальная зависимость изотермического модуля  $B_T(T)$  осмия при нулевом давлении [6]

$$B_T(T) = 421 - 0.055(T - 300). \tag{14}$$

В [6] измерялись параметры решетки осмия при изменении температуры и давления в интервалах 300–3000 К и 0–50 ГПа. Были, в частности, получены температурные зависимости коэффициента объемного расширения, мольного объема и  $B_T$  осмия до 3000 К при нулевом давлении. Ис-



**Рис. 3.** Зависимости модулей объемной упругости осмия от температуры: 1 -экспериментальная зависимость  $B_T(T)$  [6]; 2 -расчет  $B_S(T)$  по данным [6] и значениям  $C_P$  [14]; 3 -расчетные значения  $B_{S1}$ ; 4 -расчетные значения  $B_{S2}$ ; 5 -расчетные значения  $B_{T1}$ ; 6 расчетные значения  $B_{T2}$ .

пользовался лазерный нагрев образца осмия, зажатого в алмазных наковальнях. Параметры решетки измерялись рентгенодифракционным методом с использованием синхротронного излучения.

Данные [6] использовались для расчета по формуле (6) адиабатического модуля объемной упругости  $B_S(T)$  осмия. Недостающие данные о  $C_P(T)$  осмия были взяты из [14] (табл. 2). Начальное значение модуля  $B_{T0} = 421$  ГПа [6] и расчетное  $B_S(T_0) = 426$  ГПа. Результат расчета представлен пунктирной линией 2 на рис. 3.

Зависимость  $B_{S1}(T)$  (рис. 3, линия 3) практически совпадает с  $B_{S}(T)$  (линия 2), а зависимость *B*<sub>52</sub>(*T*) (линия *4*), начиная с 2600 К, с уменьшением температуры отклоняется вниз от линии 2, достигая максимального отклонения 2% при 298 К (для этих двух зависимостей взяты разные начальные значения модуля). Выше 2600 К данные зависимости практически совпадают. Таким образом, видна согласованность всех этих зависимостей друг с другом. Из этого следует хорошее согласование рассчитанных по формуле (6) зависимостей изотермических модулей B<sub>T1</sub> и B<sub>T2</sub> осмия (линии 5 и 6 на рис. 3), полученных из зависимостей *B*<sub>S1</sub> и *B*<sub>S2</sub> в интервале температур 1600-2600 К, и экспериментальной прямой  $B_{\tau}(T)$  (14) [6]. В расчете использованы данные табл. 2.

По значениям  $B_T$  [6], рассчитанным  $B_S$  и значениям  $C_P$  [14] по формуле (5) в интервале температур 298–3000 К рассчитана теплоемкость осмия при постоянном объеме  $C_V$ . Полученные резуль-

таты представлены в табл. 2, их погрешность составляет ~20%.

Зависимость  $B_S(T)$ , данные о  $B_T(T)$ ,  $\beta$ , V[6] и  $C_P$ осмия [14] также использовались для расчета  $\gamma(T)$ ,  $\delta_S(T)$  и  $\delta_T(T)$ . Параметр  $\gamma$  рассчитывался по формуле (7), а  $\delta_S$  и  $\delta_T$  – по формулам (8) и (9). Производная ( $\partial B_T/\partial T$ )<sub>P</sub> = -0.055 ГПа/К взята из (14) [6], а производная ( $\partial B_S/\partial T$ )<sub>P</sub> заменена отношением приращений: ( $\partial B_S/\partial T$ )<sub>P</sub> ~  $\Delta B_S/\Delta T$ , где  $\Delta T = 100$  К. Полученные зависимости для интервала 500– 3000 К ( $T > \Theta_D$ ) приведены на рис. 4. Здесь пунктиром показаны принятые значения  $\gamma_0$  и  $\delta_{50} = 2\gamma_0$ .

Кривые  $\gamma(T)$  и  $\delta_S(T)$  отклоняются от принятых в данной работе значений на ~18% и 14% соответственно. Это, согласно оценке (11), не должно приводить к большой погрешности в оценке модуля  $B_{S1}$  первым способом, что и наблюдается на рис. 3. Видно также, что отношение  $\delta_S/\gamma$  изменяется от 1.5 до 2.2 со средним, равным 1.8 (в статье принято значение 2.0). Отклонение  $\delta_T$  от среднего значения 6.95 не превышает 10%, т.е. сравнительно мало.

Расчетные оценки модулей объемной упругости осмия практически совпали с экспериментальными значениями. Можно предположить, что расчет модулей упругости такими же способами для других платиновых металлов и, в частности, для рутения позволит получить оценки, близкие к реальным значениям.

#### Рутений

Рутений, как и осмий, имеет ГПУ-решетку. В [11–13] был исследован поликристаллический образец рутения (Ru 99.95 мас. %), изготовленный из порошка методом дуговой вакуумной плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Образец цилиндрической формы (рис. 16) с сечением в виде эллипса с осями 10 и 15 мм и с плоскопараллельными торцами имел длину 34.8 мм.

Измерения энтальпии рутения в интервале температур 1101—2580 К (погрешность 0.5—0.9%) [13] были выполнены тем же методом, что и осмия. В [14] представлены температурные зависимости теплоемкости и энтальпии рутения в интервале температур 5 К $-T_m$ , полученные объединением низко- и высокотемпературных данных. Частично данные [14] об энтальпии рутения приведены в табл. 3.

В [13] было обнаружено нерегулярное изменение энтальпии и средней теплоемкости рутения в интервалах 1300—1600 К и 2000—2300 К. Величина дополнительных тепловых эффектов составила ~1%, что близко к погрешности измерений. Дальнейшие исследования теплоемкости и удельного электросопротивления рутения [28] не подтвердили наличие таких аномалий. В [28] вплоть до



**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров  $\gamma$ ,  $\delta_S$  и  $\delta_T$  осмия: сплошные линии – оценки, полученные на основании данных [6, 14]; пунктирные линии – принятые в статье значения  $\gamma_0$  и  $\delta_{S0}$ ; штрихпунктирная линия – среднее значение  $\delta_T$  при 500–3000 К.

точки плавления эти величины монотонно растут, признаки полиморфизма рутения отсутствуют. Данные [14] и [28] практически совпадают в интервалах температур 250—1400 К и 1600—1900 К. Данные [28] также очень хорошо (до 2300 К) согласуются с зависимостью  $C_P(T)$  [26], полученной дифференцированием зависимости энтальпии от температуры, обобщающей экспериментальные данные различных авторов и, в частности, данные [14]. Причина появления тепловых эффектов в измерениях [13] не ясна.

Тепловое расширение этого же образца рутения исследовалось в вакууме не хуже  $1.3 \times 10^{-3}$  Па [11, 12] на той же установке, что и осмия. В исследованиях теплового расширения рутения отмечены систематические отклонения экспериментальных точек от сглаживающей кривой в интервале 2000–2300 К, однако эти отклонения лежали в пределах погрешности измерений. Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Аппроксимация совокупности экспериментальных точек с помощью МНК дала линейную зависимость среднего ТКЛР рутения от температуры в интервале температур 1600–2500 К:

$$\alpha_m = 5.121 \times 10^{-6} + 2.507 \times 10^{-9} (T - 293).$$
(15)

Погрешность измерений при температурах 1600 и 2400 К не превышала 0.8% и 0.7% при доверительной вероятности 0.95.

Расчет коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и мольного объема *V* рутения производился по тем же формулам, что и для осмия (вместо формулы (13) использовалась (15)). На рис. 5 полученная здесь зависимость  $\beta(T)$  (линия *I*) сравнивается с обобщением дан-

<i>Т</i> , К	$\alpha \times 10^6$ , K <sup>-1</sup>	$\beta \times 10^5  K^{-1}$	<i>V</i> × 10 <sup>6</sup> , м <sup>3</sup> ∕моль	H <sub>T</sub> — H <sub>298</sub> , Дж/моль [14]	<i>С<sub>р</sub>,</i> Дж/(моль К)	<i>С<sub>V</sub>,</i> Дж/(моль К)	<i>B<sub>S1</sub></i> , ГПа	<i>B<sub>S2</sub></i> , ГПа
298.15	6.795	2.0385	~8.175	0	24.17**	23.72	325	325
300	6.80*	2.04	8.175*	45	24.20**	23.74	325	325
400	_	_	_	2529	25.38**	24.66	_	322
500	_	_	_	5107	26.15**	25.29	_	319
600	_	_	_	7754	26.77**	25.78	_	316
700	_	_	_	10460	27.35**	26.20	_	312
800	—	—	—	13223	27.91**	26.57	_	309
900	_	_	_	16042	28.48**	26.92	_	305
1000	_	_	_	18920	29.08**	27.25	_	302
1100	—	—	—	21859	29.84*	27.59	—	298
1200	—	—	—	24864	30.56*	27.94	_	295
1300	—	—	—	27967	31.33*	28.30	—	291
1400	—	—	—	31 2 36	32.16*	28.70	—	287
1500	—	—	—	34442	33.06*	29.13	_	283
1600	1.15	3.46	8.45	37654	34.05*	29.60	281	279
1700	1.20	3.61	8.48	41050	35.12*	30.14	276	275
1800	1.25	3.75	8.51	44565	36.29*	30.74	272	270
1900	1.30	3.90	8.54	48207	37.57*	31.41	267	266
2000	1.35	4.04	8.57	52077	38.97*	32.16	263	261
2100	1.39	4.18	8.61	56291	40.50*	33.02	258	256
2200	1.44	4.32	8.65	60538	42.16*	33.97	253	251
2300	1.49	4.46	8.68	64442	43.96*	35.02	248	246
2400	1.53	4.60	8.72	68398	45.92*	36.19	243	241
2500	1.58	4.74	8.76	72738	48.04*	37.48	238	236
2600	_	_	_	77364	50 34*	38.93	_	230

5.5

2021

Таблица 3. Термодинамические свойства рутения

\* Данные [26]; \*\* данные [14].

ных [26] (данные [11, 12] в [26] не вошли) и экспериментальными результатами [29]. Полученные данные согласуются с [26] в пределах оценок погрешностей: лежат на 6–8% ниже результатов [26] и согласуются с ними по наклону кривых. Данные [29], полученные в интервале температур 300–960 К, отклоняются от [26] на 4–6% и имеют наклон прямой, отличный от [26].

Расчет зависимостей модулей упругости начинался с выбора значения изотермического модуля объемной упругости рутения  $B_{T0} = 320.8$  ГПа при 298 К [7]. В [29] приведено значение  $323 \pm 1$  ГПа при 300 К. Различие этих значений мало – 0.7%. Начальное значение  $B_{S0} = 325$  ГПа рассчитано по формуле (6) с использованием значения  $B_{T0} = 320.8$  ГПа и данных табл. 3.

Для дальнейших оценок необходимо выбрать значения теплоемкости  $C_P$ . С учетом совпадения данных о  $C_P$  [14, 26, 28] в интервале температур 298–1000 К для этого интервала выбраны значе-



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента объемного расширения рутения от температуры: *1* – данные настоящей работы (измерения среднего ТКЛР Ru выполнены в 1989 г. [11]); *2* – экспериментальные данные [29] (2019); *3* – обобщение экспериментальных работ [26] (2018); данные [11, 12] в [26] не учтены.

ния [14]. В интервале температур 1100–2600 К взяты данные [26], как не имеющие аномалий [14] и, предположительно, более верно, чем [28], передающие зависимость  $C_P(T)$  при температурах выше 2300 К. Для расчета  $B_{S2}(T)$  использовалась зависимость энтальпии рутения от температуры [14].

Расчет параметров  $\gamma_0$  и  $\delta_{50}$ , адиабатических модулей  $B_{51}$  и  $B_{52}$  выполнялся теми же методами и по тем же формулам, что и расчет этих величин для осмия. Полученные значения представлены в табл. 3 и показаны на рис. 6. При этом для начальных значений получено  $B_{50} = 325$  ГПа,  $\gamma_0 = 2.24$ ,  $\delta_{50} = 2\gamma_0 = 4.48$  при 298.15 К. Для сравнения в [7] для рутения при 298 К  $\gamma_0 = 3.12$ . Такое отличие (на ~40%) вызвано завышенным коэффициентом объемного расширения в [7].

Значения  $B_{S1}$  (линия 3, рис. 6) и  $B_{S2}$  (линия 4) согласуются в пределах 0.8%. Полученные зависимости  $B_{S1}(T)$  и  $B_{S2}(T)$  для рутения повторяют температурный ход соответствующих кривых для осмия с приблизительно одинаковой производной ( $\partial B_{S2}/\partial T$ )<sub>P</sub>. Небольшие нерегулярные тепловые эффекты [14] мало влияют на искомую зависимость  $B_{S2}(T)$ .

На рис. 6 показаны также результаты измерения изотермического модуля объемной упругости  $B_T(T)$  рутения [29] (кривая *I*). В [29] методом, аналогичным [6], измерялись параметры решетки рутения при изменении температуры и давления в интервалах 300–960 К и 0–56 ГПа. Для этого использовался резистивный нагрев алмазных наковален, в которые помещался образец рутения. Параметры решетки измерялись рентгенодифракционным методом с использованием синхротронного излучения. В [29] при нулевом давлении получены температурные зависимости коэффициента объемного расширения и изотермического модуля объемной упругости  $B_T$  в интервале температур 300–960 К.

В [29] при комнатной температуре (~300 К) и атмосферном давлении получены  $B_{T0} = 323 \pm 1$  ГПа,  $dB_{T0}/dP = 4.15 \pm 0.02$ , начальный объем элементарной ячейки 27.122 ± 0.006 Å<sup>3</sup>. Считая эти параметры фиксированными и предполагая, что при атмосферном давлении имеют место линейные температурные зависимости модуля упругости и теплового расширения, путем аппроксимации экспериментальных значений уравнением Бэрча– Мурнагана [29] получим уравнения

$$B_T = 323 - 1.1 \times 10^{-2} (T - 300),$$
  
$$\beta = 2.2 \times 10^{-5} + 7.5 \times 10^{-9} (T - 300).$$

В [29] не раскрывается смысл параметра β, называемого "тепловым расширением". Ссылка на литературу в [29] ответа на вопрос не дает, но, судя по размерности, β – это коэффициент тепло-



**Рис. 6.** Зависимости модулей объемной упругости рутения от температуры:  $I - B_T$  [29], 2 - расчет  $B_S$  по данным [29], 3 - расчетные значения  $B_{S1}$ , 4 - расчетные значения  $B_{S2}$ , 5 - расчетные значения  $B_{T1}$ , 6 расчетные значения  $B_{T2}$ , 7 - данные о  $B_S$  [30], 8 - расчетные значения  $B_T(T)$ ; для расчета использованы зависимость  $B_{S2}(T)$  и данные [26] о других свойствах Ru.

вого расширения. Опираясь на [6], где применен тот же метод обработки экспериментальных данных, можно заключить, что β является коэффициентом объемного расширения. В этом случае изменение мольного объема с температурой при атмосферном давлении в [29] согласно формуле (3) должно иметь вид

$$V(T) = V_0 \exp\left[a_0 \left(T - 300\right) + a_1 \left(T - 300\right)^2 / 2\right],$$
(16)

где  $a_0 = 2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $a_1 = 7.5 \times 10^{-9} \text{ K}^{-2}$  равны приведенным выше величинам в уравнении для  $\beta$ ;  $V_0 = 8.16663 \times 10^{-6} \text{ м}^3$ /моль – начальный мольный объем, соответствующий указанному выше начальному объему элементарной ячейки (при расчете  $V_0$  принято значение числа Авогадро [26]). Для сравнения в [26] для рутения получено  $V_0 = 8.175 \times 10^{-6} \text{ м}^3$ /моль.

По данным [29] рассчитана температурная зависимость адиабатического модуля  $B_{s}(T)$  рутения.

Для оценки  $B_S(T)$  по формуле (6) использовались приведенные выше данные [29] о  $B_T(T)$ ,  $\beta(T)$ , V(T) (формула (16)) и данные [14] о  $C_P(T)$ . На рис. 6 показана рассчитанная по данным [29] зависимость  $B_S(T)$  рутения (кривая 2). Зависимость  $B_S(T)$  имеет положительный наклон, т.е. с ростом температуры  $B_S$  растет (сжимаемость уменьшается). Такое поведение  $B_S(T)$  противоречит экспериментальным фактам для твердого тела. Следует отметить, что использование данных о теплоемкости из других источников, например
[26, 28], не изменит температурного хода зависимости  $B_S(T)$ , так как в рассматриваемом интервале температур 300–960 К данные о теплоемкости рутения [14] практически совпадают со значениями [26, 28].

Экспериментальная зависимость  $B_S(T)$  (кривая 7, рис. 6) получена в интервале температур 0– 923 К методом измерения скорости ультразвуковых волн (динамическим методом) [30]. Данные [30] повторяют температурный ход полученной в настоящей работе зависимости  $B_{S2}(T)$  ( $(\partial B_{S2}/\partial T)_p < 0$ ) и лежат ниже на 3–5%, что находится в пределах оценок погрешностей. Таким образом, настоящие оценки согласуются с данными [30] и противоречат данным [29].

Полученные зависимости  $B_{S1}(T)$  и  $B_{S2}(T)$ , данные настоящей работы о коэффициенте теплового расширения  $\beta$ , мольном объеме и данные [26] о  $C_P$  использовались для расчета по формуле (6) изотермического модуля объемной упругости рутения  $B_{T1}(T)$  (линия 5 на рис. 6) и  $B_{T2}(T)$  (линия 6) в интервале температур 1600–2500 К. Эти линии практически совпали друг с другом.

Зависимость  $B_{S2}(T)$ , данные о тепловом расширении и мольном объеме рутения [26], а также о  $C_P$  [26] использовались для расчета изотермического модуля в более широком интервале температур 300–2600 К. Данная зависимость показана на рис. 6 линией 8. Полученные значения аппроксимировались линейной функцией ( $R^2 = 0.9989$ )

$$B_T(T) = 325 - 0.064(T - 300). \tag{17}$$

Как и для осмия, данная зависимость прямолинейная с примерно таким же наклоном  $dB_T/dT \sim -0.064 \ \Gamma \Pi a/K$  (для осмия  $-0.055 \ \Gamma \Pi a/K$  (14)). Все зависимости  $B_{T1}(T)$ ,  $B_{T2}(T)$  и  $B_T(T)$  (17) хорошо согласуются друг с другом — в пределах  $\sim 2\%$ (рис. 6). Начальное значение в (17) и принятое начальное значение 320.8 ГПа также согласуются.

Для расчета  $C_V$  рутения по формуле (5) использовались зависимости  $B_{S2}(T)$ ,  $B_T(T)$  (17) и данные [26] о  $C_P$ . Полученные значения  $C_V$  приведены в табл. 3, их погрешность составляет ~30%.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании измеренных ранее средних ТКЛР поликристаллических рутения и осмия рассчитаны температурные зависимости коэффициента объемного расширения и мольного объема этих металлов в интервалах температур 1600–2500 К и 1600–2600 К соответственно. Рассчитанные зависимости в пределах погрешностей согласуются с литературными данными. Полученные зависимости использованы при расчете модулей объемной упругости рутения и осмия. В интервале температур 300–3300 К рассчитаны адиабатический модуль объемной упругости и теплоемкость  $C_V$ осмия (300–3000 К). В интервале температур 500–3000 К определены параметры Грюнайзена и Андерсона–Грюнайзена осмия. Рассчитанные в интервале температур 1600–2600 К значения изотермического модуля объемной упругости осмия согласуются с экспериментальными литературными данными.

В интервале температур 300—2600 К рассчитаны адиабатический и изотермический модули объемной упругости и теплоемкость  $C_V$  рутения. Полученная температурная зависимость адиабатического модуля согласуется с экспериментальными данными [30] в интервале температур 300— 923 К и не согласуется с экспериментальными данными [29] в том же интервале температур. Показана противоречивость данных [29].

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kenichi T. Bulk Modulus of Osmium: High-pressure Powder X-ray Diffraction Experiments under Quasihydrostatic Conditions // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 012101-1.
- Occelli F, Farber D.L., Badro J., Aracne C.M., Teter D.M., Hanfland M., Canny B., Couzinet B. Experimental Evidence for a High-Pressure Isostructural Phase Transition in Osmium // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 095502.
- Pantea C., Stroe I., Ledbetter A., Betts J.B., Zhao Y., Daemen L.L., Cynn H., Migliory A. Elastic Constants of Osmium between 5 and 300 K // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 024112-1.
- Chen H., He D., Liu J., Li Y., Peng F., Li Z., Wang J., Bai L. High-pressure Radial X-ray Diffraction Study of Osmium to 58 GPa // Eur. Phys. J. B. 2010. V. 73. P. 321.
- 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. Solids. 2005. V. 66. P. 706.
- Armentrout M.M., Kavner A. Incompressibility of Osmium Metal at Ultrahigh Pressures and Temperatures // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 093528.
- Gschneidner K.A., Jr. Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements // Solid State Phys. 1964. V. 16. P. 275.
- 8. *Китель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- Благородные металлы. Спр. / Под ред. Савицкого Е.М. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
- 10. Фокин Л.Р., Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю. Новая оценка теплоты плавления осмия // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 61.
- Онуфриев С.В., Петухов В.А., Чеховской В.Я. Тепловое расширение металлов платиновой группы в области высоких температур // Труды VIII Всесо-

юзной конференции. Теплофизические свойства веществ. Часть II. Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1989. С. 63.

- 12. Онуфриев С.В. Создание фотоэлектрического дилатометра и экспериментальное исследование теплового расширения металлов платиновой группы в области высоких температур. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТАН, 1990. 169 с.
- Раманаускас Г.Р., Тарасов В.Д., Чеховской В.Я., Кореновский Н.Л., Полякова В.П. Высокотемпературная энтальпия вакуумплавленных рутения и осмия // Высокочистые вещества. 1988. № 4. С. 149.
- 14. Чеховской В.Я., Раманаускас Г.Р. Калорические свойства осмия, иридия, родия и рутения в диапазоне температур 0 К-Т<sub>ПЛ</sub> // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1989. № 4(78). 63 с.
- Онуфриев С.В., Петухов В.А., Чеховской В.Я. Высокотемпературный фотоэлектрический дилатометр // Измерительная техника. 1986. № 10. С. 33.
- Петухов В.А., Онуфриев С.В., Чеховской В.Я. Влияние формы меток образца на точность дилатометрических измерений // Измерительная техника. 1986. № 10. С. 35.
- 17. Онуфриев С.В., Петухов В.А., Чеховской В.Я. Дилатометрические измерения с использованием оптического изображения // Измерительная техника. 1989. № 6. С. 30.
- Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
- 19. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1976. 447 с.
- Anderson O.L. Derivation of Wachtman's Equation for the Temperature Dependence of Elastic Moduli of Oxide Compounds // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 553.

- Anderson O.L. Equation of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science. Oxford: Oxford University Press, 1995. 425 p.
- 22. Soga N. Comparison of Measured and Predicted Bulk Moduli of Tantalum and Tungsten at High Temperatures // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 3416.
- Garai J., Laugier A. The Temperature Dependence of the Isothermal Bulk Modulus at 1 bar Pressure // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 023514.
- Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 264 с.
- 25. Chang Y.A. On the Temperature Dependence of the Bulk Modulus and the Anderson–Grüneisen Parameter  $\delta$  of Oxide Compounds // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 23. P. 697.
- Arblaster J.W. Selected Values of the Crystallographic Properties of the Elements. Materials Park, OH 44073-0002. ASM International, 2018. 684 p.
- Arblaster J.W. Is Osmium Always the Densest Metal? // Johnson Matthey Technol. Rev. 2014. V. 58. P. 137.
- Milošević N., Nikolić I. Thermophysical Properties of Solid Phase Ruthenium Measured by the Pulse Calorimetry Technique over a Wide Temperature Range // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.). 2015. V. 106. P. 361.
- Anzellini S., Errandonea D., Cazorla C., MacLeod S., Monteseguro V., Boccato S., Bandiello E., Anichtchenko D.D., Popescu C., Beavers C.M. Thermal Equation of State of Ruthenium Characterized by Resistively Heated Diamond Anvil Cell // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 14459.
- Fisher E.S., Dever D. Temperature Dependence of Elastic Moduli of Ruthenium, Rhenium, Cobalt, Dysprosium, and Erbium; A Study of the Elastic Anisotropy – Phase Transformation Relationship // Trans. Metall. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 48.

УДК 546.32

## ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО КАЛИЯ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ: КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ДЛИНОЮ В 50 ЛЕТ

© 2021 г. Л. Р. Фокин<sup>1,</sup> \*, Е. Ю. Кулямина<sup>1,</sup> \*\*

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия \*E-mail: lfokin@mail.ru

> \*\**E-mail: kulyamina.elena@gmail.com* Поступила в редакцию 17.11.2020 г. После доработки 17.11.2020 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

В статье рассматривается созданная в Объединенном институте высоких температур РАН установка уникальной конструкции, реализующая методику пикнометра постоянного объема и переменной массы. Получены данные о плотности жидкого калия на линии насыщения и на изобаре 100 атм в интервале температур 336–2030 К. Отмечается связь результатов реализованной в ОИВТ РАН методики и измерений сжимаемости воды и водяного пара, проводимых в МЭИ, начиная с работы В.А. Кириллина 1953 г. Анализируется достоверность экспериментальных данных о плотности жидкого калия 1976–1977 гг. в сравнении с результатами новых независимых измерений 1990 г. Найдено положение идеального, как у разреженного газа, коэффициента термического расширения жидкости на линии насыщения и на изобаре калия. Экспериментальные данные о плотности, сжимаемости, идеальных коэффициентах термического расширения использованы для оценки положения линии единичного фактора сжимаемости и линии инверсии эффекта Джоуля—Томсона для плотного калия в интервале температур ~1600–2300 К и давлений до ~2 кбар. Рассмотренные данные на термодинамической поверхности жидкого калия нуждаются в проведении новых экспериментальных и теоретических работ и расширения перечня анализируемых свойств.

DOI: 10.31857/S0040364421050057

## введение

В связи с юбилеем ОИВТ РАН есть все основания вспомнить сотрудников и работы, которые проводились на первых шагах становления института, проследить примеры использования результатов тех лет в последующие годы.

Вспоминается отдел жидкостей и газов начала 1970-х гг., помещения которого располагались в основном на пятом этаже института на Красноказарменной ул., 17а. Это было время, когда руководитель отдела Шпильрайн Эвальд Эмильевич уже защитил докторскую диссертацию (1963 г.) и была опубликована монография "Теплофизические свойства щелочных металлов", подготовленная коллективом авторов МЭИ и ИВТАН [1]. Основные направления работ отдела были связаны с исследованиями теплофизических свойств рабочих тел и теплоносителей атомной энергетики и МГД-процессов на жидких металлах. Можно вспомнить, что, когда осенью 1956 г. один из авторов пришел на кафедру инженерной теплофизики МЭИ для выполнения дипломной работы, Шпильрайн Э.Э. взял амбарную книгу и на обложке крупно написал ЩЕ-ЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ.

С левой стороны зала Л-501 на пятом этаже институтского корпуса располагался ряд стендов для исследования свойств щелочных металлов, на которых работали молодые сотрудники, в будущем известные специалисты по теплофизическим свойствам веществ:

— Мозговой А.Г.: капающий пикнометр с жидким металлом, расположенный в автоклаве с чувствительными весами. Управление весами под давлением инертного газа осуществлялось через стенку камеры с помощью сельсинов,  $T_{\rm max} = 2030$  K,  $p_{\rm max} = 250$  атм;

— Каган Д.Н.: метод смешения, декремент энтальпии жидких металлов, блок: высокотемпературная печь — кипящий водяной калориметр,  $T_{\rm max} = 1350$  К, герметичная ампула с магнитным подвесом, позволяющим проводить эксперимент при новых параметрах без разборки установки;

— Савченко В.А.: электрическое сопротивление столба чистого металла и сплавов,  $T_{\text{max}} = 1300 \text{ K};$ 

— Крайнова И.Ф.: теплопроводность, метод осевого теплового потока для столба жидкости,  $T_{\rm max} = 1300$  K;

— Фомин В.А. и Сковородько С.Н.: вязкость жидких металлов, метод затухающих крутильных колебаний стаканчика, целиком заполненного жидким металлом без свободных поверхностей,  $T_{\rm max} = 1300$  К.

В правом крыле зала Л-501 находились, в частности, два стенда для измерения давления насыщения пара, здесь работали:

— Белова А.М.: метод сброса давления,  $T_{\text{max}} = 1200 \text{ K};$ 

 Никанорова Э.В.: метод точек кипения, тарировка установки по давлению насыщения ртути, *T*<sub>max</sub> = 1300 K.

Результаты проведенных исследований свойств щелочных металлов представлены публикациями Шпильрайна Э.Э. и соавторов в основном в журнале "Теплофизика высоких температур", например [2], и в монографии [1]. По этой тематике известна единственная статья отдельно Эвальда Эмильевича [3].

Каждая из перечисленных установок, методика эксперимента, результаты содержат много интересного. Но здесь остановимся на работах Мозгового А.Г., посвященных измерениям плотности жидкого калия [4–6], так как, во-первых, описание установки и основные результаты не публиковались после издания монографии 1970 г. [1] и, во-вторых, в работах 2012 г. [7, 8] по идеальному коэффициенту термического расширения (КТР) на линии насыщенной жидкости были использованы экспериментальные данные [4–6].

## УСТАНОВКА И ДАННЫЕ А.Г. МОЗГОВОГО ДЛЯ КАЛИЯ

Установка представляет собой оригинальный вариант взвешенного пьезометра переменной массы. Ранее в 1963 г. Шпильрайн Э.Э. и Якимович К.А. на установке такого типа провели измерения плотности жидких лития и рубидия до ~1150 К, но при атмосферном давлении [9]. Мозговой А.Г., сохраняя высокую точность методики, создал аппаратуру и провел измерения плотности жидкого калия в интервале температур 347—2030 К на линии насыщения и на изобаре 100 атм [4–6]. Аналогов данного эксперимента неизвестно.

Ампула пикнометра, в которой находится жидкий металл при высокой температуре, подвешена на нити к аналитическим весам, расположенным в зоне комнатных температур. Пикнометр и весы находятся в кожухе под давлением инертного газа. При нагреве основного объема происходит расширение жидкого металла, и избыток жидкости удаляется через капилляр, приваренный снизу к ампуле. Равновесие на коромыслах весов, нагрузка гирь от грамм до миллиграмм устанавливается снаружи экспериментатором с помощью двух сельсинов: сельсина датчика (снаружи) и сельсина приемника (внутри). Здесь вспоминается бессальниковый насос в циркуляционном контуре установки А.Е. Шейндлина по измерению теплоемкости водяного пара.

Для пикнометра переменной массы расчетное выражение плотности исследуемой жидкости при параметрах эксперимента имеет вид

$$\rho = (m - \Delta m - m_{\text{кап}}) / (V_0 (1 + \alpha \Delta T)), \qquad (1)$$

где m – начальная масса жидкости в ампуле;  $\Delta m$ , *m*<sub>кап</sub> – массы удаленной жидкости и жидкости в капилляре;  $V_0(1 + \alpha \Delta T)$  – начальный объем и поправка на термическое расширение ампулы. Весы, естественно, фиксируют общий вес жидкости и ампулы пикнометра. В работах [4-6] много внимания уделено деталям эксперимента, определяющим высокий уровень результатов, таким как чистота исходного металла до и после проведения экспериментов, очистке инертных газов, тарировке весов при работе под давлением, специальным исследованиям коэффициентов термического расширения конкретных образцов стали и сплавов молибдена, использованных при изготовлении ампул пьезометров, и т.п. Чтобы получить значение плотности на бинодали жидкой фазы, в установке при заданной температуре создавалось давление на несколько атмосфер выше расчетного давления насыщения, повышалась температура, через капилляр сбрасывался избыток жидкости и фиксировались показания весов. В каждой серии экспериментов постепенно повышалась температура и, если нужно, давление, что позволяло получать массив данных на изобаре или на бинодали жидкости без разборки установки.

Результаты экспериментов для калия в интервале температур 347-1785 К опубликованы в [4] и затем позже в интервале температур 1642-2027 К в [5, 6]. В статье [4] приведены экспериментальные данные  $\rho(T)$  для пяти серий экспериментов на линии насыщения и двух серий на изобаре 100 атм. Это на примере калия дает возможность, в частности, проследить, как лежит изобара плотности по отношению к линии плотности насыщенной жидкости. На основании анализа случайных и систематических погрешностей эксперимента здесь приводятся оценки доверительных погрешностей экспериментальных данных: 0.15% ниже 1000 К, 0.2% до 1500 К и 0.25% при более высокой температуре. Краткие публикации [5, 6] включают 8 экспериментальных точек  $\rho(T)$ , полученных с применением ампул из разных сплавов. Для измерения температуры в интервале 1300-2100 К применялись термопары PtRh 6-30. В статьях [5, 6] не сообщается, проверялась ли тарировка термопар после высокотемпературного эксперимента. Авторская оценка погрешности этих данных 0.3%. Все рассмотренные выше данные на линии насыщения калия аппроксимированы единым полиномом шестой степени по температурам.

Работы подобного рода проводились в 1970-е гг. в МЭИ и в ИВТАН и по другим свойствам газов, жидкостей, твердых тел, и именно они обеспечили признание и авторитет теплофизической школы института. Надо отметить преемственность, связь этих ра-

бот с исследованиями свойств веществ на кафедрах МЭИ. В частности, пьезометры переменной массы широко использовались на кафедрах ТОТ (теоретических основ теплотехники) и ИТФ (инженерной теплофизики)дляопределениятермодинамических свойств воды и водяного пара, диоксида углерода и других рабочих веществ при высоких параметрах. Если для определения плотности жидкого калия измерялся переменный вес капающего пикнометра (см. уравнение (1)), то на установках для определения удельного объема воды и водяного пара проволился на изотерме выпуск вещества из пьезометра в кюветы, масса выпусков по ходу эксперимента суммироваласьи тем самым определялся удельный объем от низких до высоких давлений. Описание конструкции и работы пьезометра переменной массы в работе Кириллина В.А. и Румянцева Л.И. приводится в Трудах МЭИ за 1953 г. [10], а также в учебнике [11]. Этот экспериментальный метод и полученные результаты послужили основой докторской диссертации Кириллина В.А. Область параметров при исследовании свойств воды и водяного пара по этой методике постепенно расширялась, одновременно улучшалась приборная база и повышалась точность измерений удельного объема. Зубарев B.H. провел новые измерения и опубликовал в 1955 г. экспериментальные данные до 500°С и 950 атм [12]. Улыбин С.А. расширил массив экспериментальных данных в околокритической области [13]. АлександровА.А., используя методику пьезометра переменной массы, подготовил и зашитил лиссертацию на основе результатов измерений удельных объемов воды и водяного пара до 1200 атм и 900°С [14]. Через 10 лет эти исследования были расширены до 2000 атм [15]. Целое поколение экспериментаторов МЭИ при исследовании сжимаемости газов и газовых смесей использовало метод присоединяемых баллончиков с адсорбентом для отбора вещества из пьезометра, который применял Алтунин В.В. в 1959 г. при работе с диоксидом углерода [16]. На примере рассмотренных работ для щелочных металлов [1-6], воды и водяного пара [10–15], диоксида углерода [16] можно видеть перспективы применения пикнометрови пьезометров переменной массы при исследовании плотности жидкостей и газов в зависимости от температуры и давления.

Возвращаясь к работам по исследованию плотности жидких щелочных металлов, надо отметить, что в значительной степени по инициативе Мозгового А.Г. был подготовлен и опубликован в 1983 г. обзор экспериментальных данных. Также были предложены рекомендуемые значения плотности и КТР с оценками погрешностей на линии насыщения всех щелочных металлов, кроме франция, при температурах, на 10–15 К не доходящих до принятых в те годы оценок критических параметров [17], а именно для Li до 3660 K, для Na до 2500 K, для K до 2270 K, для Rb до 2080 K и для Cs до 2030 K [18]. В этой работе процедура анализа данных включала два этапа. Вначале было проведе-

но обобщение экспериментальных данных о плотности всех металлов на линии насыщения в приведенных координатах  $\rho/\rho_c(T/T_c)$  в рамках метода наименьших квадратов с весами с помощью полинома шестой степени. Затем для каждого металла отдельно результаты этого обобщения и индивидуальные данные о плотности обрабатывались совместно в координатах  $\rho(T)$ . Результаты повторной обработки для каждого элемента были приняты в качестве рекомендуемых значений о плотности и КТР. Обзор [17] включает оценки погрешностей этих свойств, в частности для плотности калия на линии насыщения 0.25% до 1300 К, 0.5% в интервале 1300–1500 K, 1% при T > 1500 K. Позже этот обзор был воспроизведен в издании IUPAC по свойствам шелочных металлов [19]. а рекоменлуемые таблицы плотности этих элементов на линии насышения включены в справочник по жилкометаллическим теплоносителям 1988 г., подготовленный Каганом Д.Н. и коллегами [20].

Что касается рекомендуемых значений плотности жидкого калия, то они до 1600 К практически воспроизводят экспериментальные данные Мозгового А.Г. 1976 г. [4]. Однако при более высоких температурах рекоменлуемые значения лежат систематически выше, а экспериментальные данные ниже. В интервале температур 1730-2026 К отклонение экспериментальных данных 1977 г. [5, 6] увеличивается с 3 до 15%. В 1985 г. Мозговой А.Г. защищал кандидатскую диссертацию в форме научного доклада (руководитель Якимович К.А.) [21] через 8 лет после публикации своих экспериментальных данных по калию и через два года после издания обзора [18]. В качестве результата исследований автореферат включает таблицу данных о плотности, КТР и коэффициенте сжимаемости на линии насыщения калия до 2280 К. Однако выше 1600 К для плотности автор приводит не свои экспериментальные данные, а рекомендуемые значения из обзора [18]. Какие-либо соображения по этому поводу не приводятся. Подробное описание установки ИВТАН с капающим пикнометром, но без какого-либо анализа полученных экспериментальных данных о плотности жидкого калия приводится в международном справочном издании 1992 г. [22].

Ампула, капилляр и сам жидкий металл в рассматриваемом эксперименте находятся под давлением инертного газа, а именно гелия. Известно, что Мозгового А.Г. постоянно беспокоил вопрос, не мог ли газ из объема пикнометра в заметных количествах диффундировать через холодный капилляр в горячий объем ампулы и в жидкий калий, плотность которого на линии насыщения при высоких параметрах резко падает. Эта проблема растворимости газов в металлах нашла отражение в серии публикаций Шпильрайна Э.Э., Сковородько С.Н., Мозгового А.Г. [23–25]. Была разработана "дырочная" модель растворимо-



**Рис. 1.** Значения плотности жидкого калия на линии насыщения: *1* – данные [18, 21], *2* – высокотемпературные экспериментальные данные [5, 6], *3* – экспериментальные данные [26].

сти инертных газов в металлических расплавах, и, например, в работе [24] предложены оценки растворимости гелия во всех щелочных металлах при температурах 600—1500 К и давлениях до 10 МПа. Однако попытки перенести эти оценки на анализ диффузии и растворимости гелия в жидком калии для реальной установки Мозгового А.Г. отсутствуют. Вопрос о том, почему высокотемпературные данные [5, 6] оказались систематически ниже результатов обобщений [18, 19], остается открытым.

В 2000 г. Хензел с соавторами опубликовали новые результаты измерений плотности пара и жидкости на линии насыщения калия от 600 К до температуры, близкой к критической [26], которые совместно с данными [5, 6] образуют представительную базу данных о свойствах жидкого калия. В работе [26] была использована та же экспериментальная методика фиксации изменения наклона изохор при прохождении линии насыщения рубидия и цезия [27]. Давление на калий в пьезометре постоянного объема через капилляр волосяного сечения передавалось от внешней среды (аргон), что позволяло наблюдать термограмму процесса нагрева-охлаждения. Измерения температуры проводились с помощью тарированных W-Re-термопар. По оценкам авторов, погрешность определения температуры фазового перехода составляла 2–3 градуса. В работе [26] на рисунке в координатах  $\rho - T$  в интервале 600–2160 К показаны экспериментальные точки на обеих ветвях бинодали, а также их диаметр  $(\rho' + \rho'')/2$ . Видно, что эти линии при экстраполяции сходятся к температуре  $T \sim 2178 \text{ K}$  и к значению плотности р ~ 0.17 г/см<sup>3</sup>, которые объявлены критическими параметрами калия. Данные оценки отличаются от рекомендованных ранее [18, 19] величин, на которые ориентировался Мозговой А.Г. в своей диссертации [21]. Независимые результаты измерений критических параметров цезия и рубидия [27, 28] также дают новые по сравнению с [18, 19] оценки критических параметров. Есть основания именно новые экспериментальные данные для критических

параметров щелочных металлов использовать в дальнейшем при разработке различных корреляций термодинамических свойств этих металлов. Отметим, что исследования свойств щелочных металлов на линии насыщения проводились также в ЭНИН им. Г.М. Кржижановского в 1970 г. В частности, Е.И. Чернеев проводил измерения давлений насыщения и критических параметров калия [29]. В эксперименте был использован метод сброса давления и фиксации температурного отклика. Известно, что вблизи критической точки этот метод теряет чувствительность, и к этим результатам относились весьма осторожно. Тем не менее данные Чернеева Е.И. для калия  $T_c = 2140 \pm 13$  K,  $p_c = 14.9 \pm 0.8$  МПа весьма близки к результатам 2000 г. [26]. В то же время в работах [26, 29] не приводятся важные детали температурных измерений в районе 2000 К, такие как температурное поле и контроль тарировки термопар после цикла измерений. Поэтому весьма вероятно, что для критической температуры, предложенной в [26], надо принимать осторожную оценку погрешности  $\delta T_c = 10$  K, пока не будут получены новые экспериментальные данные.

На рисунке в работе [26] для жидкого калия на линии насыщения показаны 23 экспериментальные точки в интервале 600–2175 К. Современная компьютерная техника позволяет с высокой точностью провести оцифровку таких данных, и на рис. 1 дано сравнение старых и новых данных на бинодали жидкой фазы.

Можно видеть, что приблизительно до 1600—1650 К экспериментальные данные ИВТАН 1976 г. и новые данные 2000 г. [26] в границах оценок их погрешностей ~0.2 и 1.25% практически совпадают. Этот факт является важным результатом проведенного анализа свойств жидкого калия. От 1650 К новые экспериментальные данные в интервале температур 1780—2030 К лежат заметно выше данных [5, 6].

В свою очередь, результаты обобщения экспериментальных данных о плотности щелочных металлов на линии насыщения [18], в частности для калия, по отношению к данным работы [26] лежат выше и по температурам до 2270 К, т.е. попадают в область температур, которые выше новой оценки критической температуры калия.

Для обобщения экспериментальных данных в рамках весового МНК-метода был создан массив  $\rho(T)$  значений  $n_i$  с оценками их погрешностей: в интервале 336–1600 К  $n_1$  = 14,  $\delta\rho$  = 0.3% [21]; при 1700 К  $n_2$  = 1,  $\delta\rho$  = 0.5% [21]; 600–2130 К  $n_3$  = 20,  $\delta\rho$  = 1.5% [26]. Для аппроксимации этих данных в интервале от температуры плавления до критической было рассмотрено несколько параметрических зависимостей и в результате с учетом небольшого числа данных в околокритической об-

ласти было принято простое выражение, берущее начало от функции Гуггенхейма [30]:

$$\rho(T) =$$

$$= \rho_c \Big[ 1 + a_1 (1 - \tau) + a_2 (1 - \tau)^2 \dots + a_6 \tau^{2.5} (1 - \tau)^{1/3} \Big],^{(2)}$$

где  $\rho_c = 0.175 \ r/cm^3$ ,  $\tau = T/T_c$ ,  $T_c = 2178$  К. Данное уравнение обеспечивает правильную асимптотику поведения плотности и КТР при  $T \to T_c$ . Показатель степени 1/3 в (2) принят в соответствии с логикой статистической обработки на конкретном массиве данных. В то же время надо иметь в виду, что в ряде работ для щелочных металлов авторы для критического индекса принимают значение 0.5. Это значение встречается, например, в работах Мартынюка М.М. [31], связанных с построением бинодали Cs, Rb, К и использованием трехпараметрического уравнения Ван-дер-Ваальса с переменным показателем *n* в выражении  $a/V^n$ . Однако это предмет специального анализа,

a/v. Однако это предмет специального анализа, для проведения которого нужно рассматривать данные на обеих ветвях бинодали. Демпфирующий множитель  $\tau^{2.5}$  в последнем члене (2) введен "от руки", чтобы ослабить влияние околокритической области на регулярную часть уравнения.

Результаты аппроксимации: параметры  $a_1 = 5.68240$ ,  $a_2 = -1.51739$ ,  $a_6 = 1.86491$ ; отклонения точек массива данных от расчетной зависимости (2) меньше заданных погрешностей, кроме точки при 1700 К, где вклад в МНК-функционал – 1.3; в безразмерном МКН-функционале в три раза меньше точек. Отклонения экспериментальных данных от расчетной зависимости показаны на рис. 2. Разброс экспериментальных данных по плотности жидкого калия при T > 2000 К увеличивается, что отражает трудности проведения эксперимента в околокритической области.

### ИДЕАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

На линии насышенной жилкости для всех известных веществ с ростом температуры плотность падает, и произведение рТ проходит через максимум. При температуре экстремума  $T_{2}$  на изолинии КТР  $\alpha = -\rho^{-1} dp/dT = 1/T_{2}$  равен обратной температуре, как у идеального газа. Ранее это обстоятельство было рассмотрено для большой группы веществ металлов и неметаллов [7] на основе экспериментальных данных и обобщенных зависимостей  $\rho(T)$  для жидкостей на линии насыщения. В этой работе из металлов рассматривался только цезий, для которого с учетом новых экспериментальных данных [27] T<sub>2</sub> = 1510 K, значение критической температуры  $T_c = 1938$  К и отношение  $\theta = T_{2}/T_{c} = 0.78$ . Устойчивость этого отношения для других щелочных металлов имеет ского подобия их свойств [8]. Проведенный выше анализ данных о плотности жидкого калия на линии насыщения показывает, что температура экстремума ρ*T* для функ-

важное значение при анализе термодинамиче-

ции (2) равна  $T_2 = 1645$  K, т.е. попадает в область согласованных данных о плотности [4, 26]. При этом для калия отношение  $\theta = T_{y}/T_{c} = 0.75$  несколько ниже, чем приведенная выше оценка для цезия, однако эти оценки не противоречат друг другу в пределах погрешностей их определения. Значение отношения  $\theta$  на практике связано, в частности, с тем, что оно позволяет оценивать критическую температуру веществ на основе ограниченного массива экспериментальных данных о плотности жидкости на линии насыщения. В работах [7, 8] показано, что для большой группы неорганических веществ, от инертных газов до ассоциированной воды, отношение в меняется в узких пределах и равно 0.8 ± 0.02. Переход щелочных металлов в другую группу веществ требует дальнейшего анализа, в первую очередь для натрия.

В [4] представлены также две серии экспериментальных данных о плотности жидкого калия на изобаре 100 атм в интервале температур 876–1775 К. Эксперимент на изобаре в методе капающего пикнометра проще, и экспериментальные данные надежнее, чем на линии насыщения, так как на изобаре не проводится дополнительная операция тщательной подгонки состояния вещества к бинодали. По этим данным произведение  $(\rho T)_p$  имеет максимум при температуре  $T_{3} \approx 1580$  K, которой соответствует идеальный изобарный КТР (здесь  $\alpha_{\rm p} = 1/T_{\odot}$ ). Этому состоянию соответствует температура на линии инверсии эффекта Джоуля-Томсона (эффекта дросселирования при постоянной энтальпии). Известно, что эта линия инверсии при высоких параметрах в p-T-координатах проходит через максимум линии единичного фактора сжимаемости  $z_{\sigma} = 1$ , где  $z = p/(\rho RT)$ , R - газовая постоянная. Для уравнения Ван-дер-Ваальса линия  $z_{\sigma} = 1$  (линия Бачин-



**Рис. 2.** Отклонение экспериментальных данных о плотности насыщенного калия  $\rho_{\text{экс}}$  от результатов расчетной зависимости (2): 1 - [4], 2 - [26].

ского, или Zeno line) в координатах  $\rho - T$  — это прямая  $\rho/\rho_B + T/T_B = 1$ . Здесь параметр  $\rho_B$  — оценка плотности, которая получается при экстраполяции линии  $z_{\sigma} = 1$  на нулевую температуру, а параметр  $T_B$ — обычно фиктивная температура, которая получается при экстраполяции  $z_{\sigma} = 1$  из области высоких плотностей на нулевую плотность.

В свое время на основе экспериментальных данных ИВТАН о плотности жидкого калия на линии насыщения и на изобаре 100 атм [4] были сделаны оценки среднего изотермического коэффициента сжимаемости  $\beta(T)$  в широкой области температур [32]. Для плотной жидкости этот коэффициент меняется незначительно. Это позволяет провести пересчет данных о плотности насыщенной жидкости к давлению и плотности на линии единичного фактора сжимаемости. В статье [33] сделаны такие оценки для калия в интервале температур 400-1600 К, и при экстраполяции полученного отрезка Zeno line на нулевую температуру и нулевую плотность получены оценки параметров  $\rho_B = 0.92$  г/см<sup>3</sup> и  $T_B = 4670$  K, близкие к рекомендуемым значениям. Значения плотности и температуры для максимума функции  $z_{\sigma} = 1$  модели Ван-дер-Ваальса в *р*-*Т*-координатах вдвое меньше указанных выше величин, и оценка давления  $p = 2.3 \times 10^3$  бар, т.е. приблизительно в 15 раз выше оценки критического давления калия. Это дает возможность очень приближенно прямо нарисовать линию инверсии Джоуля-Томсона для калия от 100 атм и ~1580 К к высоким параметрам  $\rho_{\rm p} = 0.92 \, {\rm г/cm^3} \, {\rm u} \, T_{\rm p} = 2300 \, {\rm K},$  естественно, в предположении монотонного изменения функции. Тем самым, объединяя результаты исследований за много лет, получаем общую картину термодинамической поверхности плотного калия в широкой области температур и давлений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования свойств щелочных металлов в широкой области температур и давлений — одна из ярких страниц в истории института. В настоящей статье в качестве примера рассмотрена работа по определению плотности жидкого калия на линии насыщения: создание уникальной установки, анализ достоверности опытных данных при сравнении с результатами новых независимых измерений, использование специфических особенностей данных на линии насыщения и на изобаре в виде идеального КТР для зондирования линии инверсии эффекта Джоуля—Томсона плотного калия от 100 до 2000 атм.

Применение пьезометров постоянного объема и переменной массы для измерений плотности жидкостей и газов при высоких температурах и давлениях, используемых в течение многих лет в МЭИ и ИВТАН, начиная с работ Кириллина В.А. 1953 г., показало свою высокую работоспособность. В начале 1970-х гг. Мозговой А.Г. в ИВТАН под руководством Шпильрайна Э.Э. и Якимовича К.А. создал оригинальную установку для измерения плотности жидкого калия высоких параметров, реализующую метод капающего пикнометра. При этом вместо выпуска вещества в кювету и ее взвешивания при обычных условиях на установке ИВТАН проводилось взвешивание самой ампулы с металлом на аналитических весах, находящихся внутри пьезометра под давлением. Управление весами осуществлялось "через стенку" с помощью сельсинов. По сведениям авторов, эта установка до сих пор не имеет аналогов.

Экспериментальные данные ИВТАН о плотности жидкого калия на линии насыщения, опубликованные в 1976 г., в интервале температур 347—1650 К согласуются в пределах ошибок экспериментов с результатами новых независимых наблюдений 2000 г. Однако в свое время Мозговой А.Г. при защите диссертации отказался от результатов своих измерений плотности калия при более высоких температурах (до 2030 К), заменив их некоторыми обобщенными данными. Как оказалось, новые экспериментальные данные подтвердили справедливость такого решения.

Данные о плотности жидкого калия на линии насыщения имеют характерную особенность в виде идеального КТР в районе 1645 К. Отношение температуры этой особенности  $T_3$  к критической температуре калия равно приблизительно  $T_3/T_c = 0.75$  и близко к подобной величине для цезия. Это значение отличается от аналогичной оценки  $T_3/T_c = 0.80 \pm 0.02$ , сделанной ранее для большой группы неорганических веществ [7]. Дальнейшего анализа заслуживают вопросы принципиальности характера отличия оценок и специфики щелочных металлов.

Результаты измерений плотности жидкого калия, полученные в ИВТАН в 1976-1977 гг., являются базой для анализа других особенностей поведения этого вещества при высоких температурах и давлениях. Информация об идеальном КТР на изобаре 100 атм и данные о сжимаемости жидкого калия позволяют наметить поведение линии инверсии эффекта Джоуля-Томсона от ~1600 К до ее пересечения с линией единичного фактора сжимаемости  $z_{\sigma} = 1$  при температуре ~2300 К и давлении ~ $2 \times 10^3$  атм. Объединением результатов прошлых лет и новых данных получается, хотя и очень приближенная, картина термодинамической поверхности плотного калия в широком интервале параметров, и дело за новыми экспериментальными и теоретическими работами, которые смогут уточнить эти оценки.

Авторы выражают благодарность сотрудницам библиотеки ОИВТ РАН и в первую очередь Л.М. Яковлевой за библиографическое обеспечение данной работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е., Тимрот Д.Л., Фомин В.А. Теплофизические свойства щелочных металлов / Под ред. Кириллина В.А. М.: Изд-во стандартов, 1970. 488 с.
- Шпильрайн Э.Э., Солдатенко Ю.А., Якимович К.А. и др. Экспериментальное исследование теплофизических и электрофизических свойств жидких щелочных металлов при высоких температурах // ТВТ. 1965. Т. 3. № 6. С. 930.
- 3. *Shpilrain E.E.* Thermodynamic Properties of Fluid Metals at Medium and Low Pressures // Experimental Thermodynamics. V. II. Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids. London: Butterworth, 1968. P. 953.
- Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мозговой А.Г. Экспериментальное исследование плотности жидкого калия при температурах до 1800 К и давлениях до 100 атм // ТВТ. 1976. Т. 14. № 3. С. 511.
- 5. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мозговой А.Г. Экспериментальное исследование плотности жидкого калия при температурах до 1740–2030 К // ТВТ. 1977. Т. 15. № 5. С. 1104.
- Yakimovich K.A., Mozgovoi A.G., Dubinin V.V. The Density of Liquid Potassium at Near-critical Temperatures // High Temp.—High Press. 1979. V. 11. P. 543.
- Фокин Л.Р. Идеальный коэффициент термического расширения на линии насыщенной жидкости // Мониторинг: наука и технологии. 2012. № 2. С. 84.
- 8. Фокин Л.Р. Соответственное состояние для коэффициентов термического расширения насыщенных жидкостей // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 467.
- 9. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. Экспериментальная установка для исследования плотности жидких металлов // ТВТ. 1963. Т. 1. № 2. С. 173.
- Кириллин В.А., Румянцев Л.И. Экспериментальное исследование термодинамических свойств воды и водяного пара при высоких давлениях и температурах // Тр. МЭИ. 1953. Вып. XI. С. 20.
- Кириллин В.А., Шейндлин А.Е. Исследования термодинамических свойств веществ. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1963. 510 с.
- 12. Кириллин В.А., Зубарев В.Н. Экспериментальное исследование удельных объемов воды и водяного пара при сверхвысоких давлениях // Теплоэнергетика. 1955. № 11. С. 19.
- Кириллин В.А., Улыбин С.А. Экспериментальное исследование сжимаемости воды и водяного пара при температурах, близких к критическим // Теплоэнергетика. 1958. № 4. С. 53.
- 14. Вукалович М.П., Зубарев В.Н., Александров А.А. Экспериментальное исследование удельных объемов водяного пара до температур 700–900°С при давлениях до 1200 кГ/см<sup>2</sup> // Теплоэнергетика. 1962. № 1. С. 49.
- Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Барковский В.В. Экспериментальное определение удельных объемов водяного пара при температурах 673-873 К и давлениях до 200 МПа // Теплоэнергетика. 1977. № 8. С. 77.
- 16. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Экспериментальное исследование зависимости *p*−*v*−*t* углекислоты // Теплоэнергетика. 1959. № 11. С. 58.
- Покрасин М.А., Рощупкин В.В., Фокин Л.Р., Хандомирова Н.Э. Интерполяционные уравнения и таблицы давлений насыщения натрия, калия, руби-

дия и цезия // Теплофизические свойства веществ и материалов. 1983. № 19. С. 33.

- Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Сковородько С.Н., Мозговой А.Г. Плотность и тепловое расширение жидких щелочных металлов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1983. № 6(44). 89 с.
- 19. Shpilrain E.E., Yakimovich K.A., Fomin V.A., Skovorodjko S.N., Mozgovoi A.G. Density and Thermal Expansion of Liquid Alkali Metals // Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. Ohse R.W. IUPAC. Boston: Blackwell SP, 1985. Ch. 6.3.
- Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 264 с.
- 21. *Мозговой А.Г.* Термодинамические свойства жидкого калия при высоких температурах. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТ АН СССР, 1985. 21 с.
- 22. Shpilrain E.E., Yakimovich K.A., Mozgovoi A.G. Apparatus for Continuos Measurement of Temperature Dependence of Density of Molten Melts by Method of a Suspended Pycnometer at High Temperatures and Pressures // Compendium on Thermophysical Property Measurement Methods. V. 2. Recommended Techniques and Practices / Eds. Maglich K.D., Cezairliyan A., Peletsky V.E. N.Y., USA: Plenum Press, 1992. P. 601.
- 23. Мозговой А.Г., Сковородько С.Н., Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. Растворимость инертных газов в жидких щелочных металлах. Эксперимент // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1987. № 6(68). 80 с.
- 24. Шпильрайн Э.Э., Сковородько С.Н., Мозговой А.Г. Новые данные о растворимости инертных газов в жидких щелочных металлах // ТВТ. 2002. Т. 40. № 6. С. 891.
- 25. Сковородько С.Н., Мозговой А.Г., Резенова Е.В. Растворимость газообразного гелия в жидкой ртути при температурах 600-1500 К // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 138.
- Hensel F., Hohl G.F., Schaumleffer D., Pilgrim W.C. Empirical Regularities in the Behavior of the Critical Constants of Fluid Alkali Metals // Z. Phys. Chem. 2000. V. 214. P. 823.
- 27. Junst S., Knuth B., Hensel F. Observation of Singular Diameters in the Coexsistanse Curves of Metals // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55(20). P. 2160.
- Vargaftik N.B., Kozhevnikov V.F., Ermilov P.N. Experimental *p-v-T* Data end Equation of State of Liquid Cesium up to 2000 K and 600 bar // High Temp.-High Press. 1984. V. 16. P. 233.
- 29. Чернеев Е.И. Измерение параметров критической точки калия // Тр. Энерг. ин-та им. Г.М. Кржижановского. 1977. Вып. 61. С. 58.
- Guggenheim E.A. The Principle of Corresponding States // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 253.
- Martynyuk M.M., Balasubramanian R. Equation of State for Fluid Alkali Metals: Binodal // Int. J. Thermophys. 1995. V. 16(2). P. 533.
- Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мозговой А.Г. Изотермическая сжимаемость жидкого калия при высоких температурах // ТВТ. 1976. Т. 14. С. 1099.
- Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The Wide-range Method to Constract the Entire Coexsistence Liquid-gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 11825.

УДК 536:669.01

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ Та И W ОТ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ ДО 7000 К ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ ТОКОМ

© 2021 г. А. И. Савватимский<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>Физический институт РАН, Москва, Россия \*E-mail: savvatimskiy.alexander@gmail.com Поступила в редакцию 02.06.2021 г. После доработки 30.06.2021 г. Принята к публикации 28.09.2021 г.

Представлены экспериментальные данные о теплоте плавления 12 металлов и их электросопротивлении в точке плавления (полученные ранее) с акцентом на результаты для Та и W. Проведено сопоставление с расчетными работами для W. Рассмотрены результаты нового эксперимента при быстром нагреве током фолыг данных металлов с целью исследовать жидкое состояние до максимально возможных температур. За время нагрева фолыг (5 мкс), погруженных в воду, измерены теплоемкость  $C_p$  и электросопротивление *R* (отнесенное к исходным размерам образца). Построены зависимости  $C_p$  и *R* от температуры от 2000 до ~7000 K.

DOI: 10.31857/S0040364421050173

## введение

Метод быстрого нагрева током для исследования свойств металлов при плавлении был предложен и реализован С.В. Лебедевым [1] в ФИАНе еще в 1954 г. Издатели известного четырехтомника [2], посвященного импульсному нагреву металлов, называли его "пионером исследования электровзрыва проводников". Использование методики импульсного нагрева позволило получить данные о физических свойствах металлов [3], карбидов [4–6] и углерода [7] до самых высоких температур (5000–8000 K), недостижимых при стационарном исследовании.

Начиная с 1971—1973 гг., в ряде публикаций группы С.В. Лебедева были продемонстрированы возможности измерения свойств тугоплавких металлов в области плавления при импульсном нагреве током (таблица). В частности, были получены свойства Та и W в области плавления (таблица).

Обобщение результатов первого этапа исследования металлов при быстром нагревании электрическим током, выполненных в ОИВТ РАН, изложены в обзоре [12].

После первых серьезных успехов группы С.В. Лебедева по развитию импульсного нагрева экспериментаторы США также взяли на вооружение импульсный (микросекундный) метод нагрева электрическим током для исследования высокотемпературных свойств металлов [13]. Результаты [13] соответствовали данным для равновесных состояний. Появляющиеся иногда российские публикации о "перегреве" металлов в точке плавления при микросекундном нагреве связаны с некачественными экспериментами [14] или безосновательными предположениями [15]. Например, в аннотации работы [15] говорится: "Приводится оценка скоростей нагревания импульсным методом, при которых наступает перегрев начала плавления металлов..." Под фактом перегрева авторами [15] понимается расчетный метод. Для доказательства отсутствия такого перегрева (по температуре) был выполнен отдельный импульсный эксперимент [16] при микросекундном нагреве танталовой фольги с измерением ее температуры по модели черного тела. В [16] показано, что температурное плато при плавлении металлов на зависимостях T(t), полученных при быстром импульсном нагреве, могут служить основой для построения температурной шкалы при  $T > T_{\pi\pi}$ . Для построения температурной шкалы была использована температура плавления фольги тантала (полученная ранее на модели образца в виде модели черного тела), равная  $T_{\pi\pi} = 3240$  К [16]. По справочным данным температура плавления чистого тантала - 3265-3290 К. Перегрева тантала при микросекундном нагреве в [16] не обнаружено. Температура плавления Та при таком быстром (микросекундном) нагреве остается равной равновесному значению. При этом регистрируемый некоторый избыток энергии перед началом плавления (около 5% от введенной к началу плавления энтальпии) идет не на рост температуры

Эксперь	иментальные результа	аты для металлов в тс	чке плавления						
Металл	Содержание основного вещества, %	Начальная плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплота плавления ΔH, Дж/г	Г-моль для металла, г	∆ <i>Н</i> , кДж/мопь	Случайная погрешность Δ <i>H</i> , %	р <sub>тв</sub> , мкОм м (отнесено к начальным размерам)	р <sub>ж</sub> , мкОм м (отнесено к начальным размерам)	Источник
Au	9.99	19.3	70	196.97	13.79	3	0.13	0.29	[8]
ïŻ	Ni + Co - 99.5	8.85	318	58.7	18.67	Э	0.61	0.82	[6]
Pt	Марка Пл-1 99.95	21.4	128	195.1	24.97	4	0.63	0.94	[6]
Rh	6.66	12.4	257	102.91	26.45	3	0.61	0.85	[10]
Ir	6.99	22.4	200	192.22	38.44	3	0.70	0.92	[8]
Fe	C - 0.1	7.9	244	55.85	13.63	9	1.30	1.34	[6]
ŊŊ	99.7; Ta – 0.2	8.57	297	92.9	27.59	ę	0.95	1.08	[10]
Мо	96.66	10.4	415	95.94	39.82	7	0.80	0.95	[6]
Та	98.8	16.5	202	180.95	36.55	9	1.14	1.26	[6]
×	99.95	19.3	299	183.9	54.99	2	1.17	1.27	[6]
Zr	Йодидный Zr	6.54	153	91.2	13.95	4	1.32	1.39	[3]
Hf	ГФЭ-1 ([Zr] = 0.14 мас. %)	13.28 (перед отжигом),	06	178.5	16.06	4	р практически не при плавлении; у 22 – 11 62 -/3	г изменяется / <sub>тв</sub> = 12.0,	[3, 11]
		13.09 (после)					мэ/1 солт — ж/		

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

687

плавления, а поглощается решеткой. Последнее приводит к повышенной теплоемкости твердой фазы вблизи начала плавления, которая регистрируется при быстром нагреве как для металлов, так и для карбидов и углерода. Предполагается, что причина крутого роста  $C_p$  перед плавлением (при быстром нагреве) заключается в возникновении неравновесных точечных дефектов Френкеля в условиях невозможности насытить плавящуюся решетку равновесными вакансиями при коротком времени нагрева. Более детально этот вопрос изложен в [17].

Конечной целью работы, начатой данной публикацией, является определение-возможностей импульсного нагрева для достижения максимальных температур жидких металлов и их соединений при импульсном нагреве в изолирующих жидкостях, в частности в воде. В дальнейшем планируется исследовать электросопротивление и теплоемкость (совместно с МИСиС) высокоэнтропийных смешанных соединений металлов IV и V групп таблицы Менделеева, включающих, в частности, Та и W, например TiTaNbZrW. На данный момент есть только однократный опыт исследования смешанного соединения металлов (Ni-Cr-Al-Re-Hf-Y), которое плавилось в диапазоне температур от 1670 до 2050 К и нагревалось в жидком состоянии вплоть до 4000 К [18]. Причем температура начала плавления данного сплава при импульсном нагреве совпала с известным результатом при стационарном нагреве. Можно надеяться, что опыт исследования жидких Та и W и полученные результаты (до температур порядка 7000 К) окажутся полезными при дальнейшем исследовании высокоэнтропийных сплавов в жидком состоянии при высоких температурах.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТАНТАЛА

В данной работе методом нагрева импульсом тока исследовался тантал высокой чистоты (ТВЧ) в виде фольги толщиной 49 мкм. Подробное описание методики импульсного нагрева металлов током приведено в [3, 12]. Температура измерялась при регистрации излучения с поверхности фольг пирометром на основе быстродействующего фотодетектора PDA-10A (Thorlabs). Калибровка пирометра выполнялась по температурной лампе до T = 2500 K, выше — расчет по формуле Планка с учетом величины излучающей способности вещества. Для исключения возникновения шунтирующего разряда вдоль образца (при высоком напряжении на нем) нагрев выполнялся при размещефольги в дегазированной воде. нии Над поверхностью образца высота уровня воды ~4 мм. Напряжение на батарее конденсаторов (4 шт. ИКМ50-3) составляло 8 кВ (балластное сопротивление контура  $R_6 = 0.3$  Ом).



**Рис. 1.** Относительное электросопротивление тантала в зависимости от температуры (для Та, согласно таблице): 1 – начало жидкого состояния, 1.26 мкОм м;  $2 - T_{\Pi \Lambda} = 3300$  K; 3 - 6500 K, предполагаемое самое начало поверхностного кипения тантала.

На рис. 1 представлена зависимость электросопротивления (отнесенного к исходным размерам) тантала от температуры. Размеры образца: ширина – 4 мм, длина – 13.7 мм. Следует отметить, что наиболее достоверно момент плавления металла высокой чистоты может быть определен по изменению электросопротивления ρ в точке плавления — по резкому изменению хода кривой электросопротивления, для Та  $T_{\rm пл} \sim 3300$  К. Как правило, в эксперименте одновременно фиксируется и температура плавления при регистрации поверхностного излучения фольги (температурная полка при плавлении). Справочные данные (видимо, расчетные) для Ткипения тантала – 5730 К. Можно предположить, что в авторских условиях быстрого нагрева давление на поверхности фольги может быть несколько выше 1 атм., что смещает температуру кипения к большим значениям.

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости Та для твердого и жидкого состояний.

Электросопротивление – объемное свойство, и некоторое возмущение внутри объема (например, образование микропузырьков) регистрируется при прохождении тока (рассеяние электронов на дефектных областях с пузырьками). В то же время для теплоемкости это может регистрироваться слабо (видно только легкое дрожание сигнала теплоемкости при температурах 6500–7000 K), поскольку затраты энергии на образование малых поверхностных пузырьков незначительны.

Обратим внимание на то, что теплоемкость твердой фазы  $C_p$  при 2000 К (т.е. задолго до начала плавления) равна 0.15 Дж/(г К), а в области жидкого



**Рис. 2.** Удельная теплоемкость Та марки ТВЧ в твердом и жидком состояниях (быстрый нагрев в кипяченой воде): *1* – начало крутого роста теплоемкости до начала плавления, *2* – температура плавления 3300 К.

состояния (4000-6000 К) – несколько выше и составляет ~0.2 Дж/(г К). Это обусловлено тем, что исходный тантал – высокой чистоты, не имеет примесей и, по-видимому, избыточных дефектов. В то же время вещества со значительным количеством примесей и исходных дефектов (например, неотожженные карбиды [6, 19]) при импульсном нагреве демонстрируют большую теплоемкость для твердой фазы и меньшую для жидкого состояния.

Температура нормального кипения тантала (по справочным данным) ~5730 К (возможно, это расчетные данные). Если эти данные надежны, то отсутствие признаков кипения на рис. 2 при этой температуре может иметь причиной несколько повышенное давление воды вблизи фольги, которое сдвигает точку кипения тантала к более высокой температуре.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬФРАМА

На рис. 3 представлена зависимость электросопротивления вольфрама от температуры при быстром нагреве фольги в дегазированной воде.

Теплоемкость жидкого вольфрама, измеренная тем же способом, не зависит от температуры (рис. 4).

На рис. 4 показана зависимость теплоемкости вольфрама от температуры, полученная при быстром нагреве электрическим током фольги вольфрама в воде.

Наблюдаемое снижение теплоемкости вблизи температуры 7000 К можно интерпретировать, как поглощение излучения в парах вскипающей воды.

Напомним, что теплоемкости жидких циркония и гафния после плавления имеют растущий



**Рис. 3.** Электросопротивление вольфрама (отнесенное к исходным размерам образца) в зависимости от температуры; калибровка ординаты в начале жидкого состояния (3650 K) согласно таблице – 1.27 мкОм м; *1* – электросопротивление в начале жидкого состояния, *2* – температура плавления 3650 K.

характер с ростом температуры [3]. В отличие от них теплоемкости жидких тантала (рис. 2) и вольфрама (рис. 4), измеренные тем же способом при быстром нагреве, — константы вплоть до самых высоких температур.

На рис. 5 приведены результаты [19] для области плавления и жидкого состояния вольфрама, опубликованные с 1984 по 2003 гг. [21–24]. Область плавления представлена температурным плато.



**Рис. 4.** Теплоемкость твердого и жидкого вольфрама при импульсном нагреве в воде: стрелка – момент начала снижения измеряемой теплоемкости; *1* – твердая фаза; *2* – плавление, 3650 К; *3* – жидкая фаза.



Рис. 5. Зависимость [20] температуры от удельной энтальпии H для твердого и жидкого вольфрама: 1 экспериментальные данные, полученные с помощью клиновидной двухполосной модели черного тела [20]; 2 - экспериментальные данные [22], по излучению поверхности проволочного образца в предположении постоянства излучательной способности, нагрев электрическим током за 1 мс в аргоне под давлением 2 кбар; 3 - левитационный нагрев [23]; 4 экспериментальные данные [24] по излучению поверхности проволочного образца в предположении постоянства излучательной способности, нагрев электрическим током за 100 мкс в аргоне под давлением 2 кбар; 5 - эксперимент [21] (импульсный токовый нагрев).

В расчетной работе [25] приводятся данные для твердого и жидкого вольфрама (рис. 6). На рис. 6 не показаны экспериментальные данные для W [20] 2003 г., хотя обе работы выполнены в одном и том же институте: эксперимент [20] – в 2003 г., а расчет [25] – в 2018 г.

Теплота плавления вольфрама  $\Delta H$  на рис. 6 равна 0.25 кДж/г (расчет [25] без указания погрешности), тогда как эксперимент (таблица) показывает для вольфрама  $\Delta H = 0.300 \text{ кДж/г}$  (со случайной погрешностью 2%). При этом в [9] (таблица) теплота плавления W определялась осреднением данных 15-20 отдельных экспериментов с регистрацией в каждом эксперименте начала и окончания плавления (по светимости поверхности образца на фотодатчике), поэтому столь мала случайная погрешность – 2%. Систематическая погрешность составила 8%. Суммарная погрешность измерения теплоты плавления вольфрама в таблице не превышает 10%. В этот диапазон не попадает значение теплоты плавления вольфрама, рассчитанное в [25] (250 Дж/г).

Справедливости ради нужно отметить, что расчетные данные [25] для зависимости энтальпии жидкого вольфрама от температуры близки к надежно измеренным экспериментальным данным [20] (рис. 6) и [21] (рис. 7).

В последнее время в научной литературе в целом (как в нашей стране, так и за рубежом) наблюдается переход от прямых измерений к расчет-



**Рис. 6.** Зависимость энтальпии вольфрама от температуры по данным [25]; *1* – результаты данной работы, *2* – ИВТАНТЕРМО, *3* – NIST, *4* – [26], *5* – [27], *6* – [21], *7* – [24].

ным методам. Успешное применение расчетных методов для получения свойств веществ должно быть сопряжено с экспериментальной проверкой результатов хотя бы в ключевых точках, что не всегда соблюдается, как видно на примере теплоты плавления вольфрама. Еще один яркий пример. Первые расчеты критической точки вольфрама давали величину 21000 К [28]. Затем она была снижена до 16000 К в расчетной работе [29] и, наконец, около 12000 К в расчетной работе, основанной на первопринципных методах [25]. Экспериментальный метод импульсного нагрева током позволяет достичь желаемых температур исследования (10000–12000 К). И он может применяться также



**Рис. 7.** Зависимость [32] удельной теплоемкости  $C_p$  от температуры для чистого железа: 1 - область плавления, 2 - кипение при ~3100 К и давлении, близком к нормальному.

для определения параметров критических точек, в случае разработки надежного и простого способа измерения давления при быстром нагреве.

## ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ТОКОМ ДЛЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

Погрешность измерения  $\rho$  в точке плавления (таблица) составляла порядка ±3% для большинства металлов. При импульсном нагреве током погрешность для  $\rho$  в точке плавления проверялась прямым сопоставлением результата контрольного импульсного измерения  $\rho$  для образца с заранее известным сопротивлением. Эти контрольные эксперименты позволили заключить, что погрешность измерения  $\rho$  в области плавления для всех металлов не превышала ±3%. Для температур выше точки плавления погрешность составляла ±5% (без учета теплового расширения).

Погрешность измерения температуры T для области плавления равна ±80 K; для температур ~4000 K – ±100 K; для температур ~7000 K – порядка ±200 K. Подробно методика измерения температуры T при быстром нагреве током изложена в [30].

Погрешность измерения теплоемкости С<sub>р</sub>, как производной от энтальпии по температуре  $C_p = (dH/dT)$ , включает погрешность измерения энтальпии H ( $\pm 8\%$ ) и температуры T ( $\pm 2\%$ ) при  $T \approx 4000 \text{ K}$ . К этому добавляется погрешность, связанная с неизвестной излучательной способностью є для жидкого состояния. Как правило, она принимается равной значению для твердого состояния вблизи плавления. Поэтому суммарная погрешность определения С<sub>р</sub> не превышает 15-20%. Подробно методика измерения теплоемкости С<sub>р</sub> при быстром нагреве током изложена в [31]. Это не означает, что экспериментальная оценка температуры кипения металлов по наблюдаемой теплоемкости невозможна. Для однозначного понимания роли регистрации температуры кипения по поведению теплоемкости приведем данные о теплоемкости железа от точки плавления до точки кипения при импульсном нагреве током [32]. В [32] исследовалось железо высокой чистоты 99.99% (производство фирмы Goodfellow-metals). Результат типичного эксперимента, проведенного с помощью клиновидной модели черного тела, представлен на рис. 7. Эксперимент с железом выполнен в воде. Давление окружающей среды близко к 1 атм. Поглощение излучения слоем воды практически отсутствовало. Судя по постоянному наклону зависимости энтальпии от температуры для жидкой фазы, полученной в эксперименте [32], теплоемкость С<sub>р</sub> жидкого железа должна быть постоянной. Действительно, постоянство теплоемкости ( $C_p \approx 0.9 \text{Дж/(г K)}$ ) наблюдается во всем диапазоне температур (рис. 7) вплоть до температуры кипения при атмосферном давлении (стрелка 2). Падение теплоемкости после пика 2 до наиболее низких значений, возможно, связано с поглощением излучения кипящей поверхностью и с изменением излучательной способности, т.е. не отражает истинную теплоемкость и температуру. Этот вопрос подробно не исследовался. Плавление железа (рис. 7, стрелка *I*) происходит при ~1800 ± 30 К, что согласуется со справочными данными. Кипение железа при  $T \approx 3100$  K (стрелка 2 на рис. 7) соответствует равновесной температуре кипения железа при атмосферном давлении (3135 K).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы начаты исследования нового класса сплавов, названных высокоэнтропийными сплавами. В отличие от классических сплавов. имеющих элемент-основу и легирующие элементы, высокоэнтропийные сплавы содержат значительное количество элементов (от 5 до 12-15). вводимых в равных долях. В этих сплавах за счет большой степени беспорядка и большой величины конфигурационной энтропии идет преимущественное формирование твердого раствора на базе кристаллических решеток ОЦК или ГЦК [33]. Высокая термодинамическая стабильность таких сплавов, высокая тугоплавкость и коррозионная стойкость привлекательны для создания эффективной тепловой защиты в атомной энергетике и космической отрасли. Можно ожидать, что эксперименты с импульсным нагревом током помогут расширить знания в исследовании высокоэнтропийных веществ на основе смешанных соединений нескольких металлов, в том числе нескольких карбидов. Данная статья — это первый этап исследований смешанных соединений карбидов, включающих такие металлы, как Та и W.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-79-30086 (руководитель – Г.А. Месяц).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батенин В.М., Бункин Ф.В., Карлов Н.В., Кириллин В.А., Питаевский Л.П., Прохоров А.М., Рухадзе А.А., Савватимский А.И., Фортов В.Е., Шейндлин А.Е. Памяти Сергея Владимировича Лебедева // УФН. 1991. Т. 161. № 3. С. 181.
- 2. Chace W.G., Moore H.K. Exploding Wires. Plenum Press, 1959–1968. V. 1–4.
- Савватимский А.И., Коробенко В.Н. Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Изд. дом МЭИ, 2012. 216 с.
- Kondratyev A., Muboyajan S., Onufriev S., Savvatimskiy A. The Application of the Fast Pulse Heating Method for Investigation of Carbon-rich Side of Zr–C Phase Dia-

gram under High Temperatures // J. Alloys Compd. 2015. V. 631. P. 52.

- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. Thermophysical Properties of the Most Refractory Carbide Ta0.8Hf0.2C under High Temperatures (2000–5000 K) // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 907.
- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Valyano G.E., Muboyadzhyan S.A. Thermophysical Properties for Hafnium Carbide (HfC) Versus Temperature from 2000 to 5000 K (Experiment) // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 13559.
- Савватимский А.И., Онуфриев С.В. Исследование физических свойств углерода при высоких температурах (по материалам экспериментальных работ) // УФН. 2020. Т. 190. № 10. С. 1085.
- 8. Лебедев С.В., Савватимский А.И., Смирнов Ю.Б. Измерение теплоты плавления и электросопротивления тугоплавких металлов методом взрыва проводников // ЖТФ. 1972. Т. 9. № 8. С. 1752.
- 9. Лебедев С.В., Савватимский А.И., Смирнов Ю.Б. Измерение теплоты плавления тугоплавких металлов // ТВТ. 1971. Т. 9. № 3. С. 635.
- 10. *Савватимский А.И*. Теплота плавления и электросопротивление Nb and Rh в точке плавления // TBT. 1973. T. 11. № 6. С. 1182.
- 11. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Плотность жидкого гафния от точки плавления до точки кипения // ТВТ. 2007. Т. 45. № 2. С. 187.
- Лебедев С.В., Савватимский А.И. Металлы в процессе нагревания электрическим током большой плотности // УФН. 1984. Т. 144. С. 215.
- Стефенс Г., Ройс С. Метод измерения равновесных термодинамических характеристик жидких металлов при высоких температурах и давлениях // Приборы для научных исследований. 1972. № 12. С. 42.
- 14. Мартынюк М.М., Цапков В.И., Пантелейчук О.Г., Каримходжаев И. Исследование физических свойств металлов при импульсном нагреве. М.: Ун-т дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 1972. 130 с.
- 15. *Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э.* О релаксации точечных дефектов в металлах // ТВТ. 2011. Т. 49. № 1. С. 45.
- 16. Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Kondratyev A.M. Tantalum Melting Temperature under Fast (Microseconds) Heating: Overheating is not Found // High Temp.– High Press. 2014. V. 43. № 2–3. P. 217.
- 17. *Савватимский А.И.* Неравновесные дефекты при импульсном нагреве твердых веществ // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 4. С. 414.
- Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Мубояджян С.А., Середкин Н.Н., Конюхов С.А. Теплофизические свойства многокомпонентного никель-хромового сплава ВСДП-3 при плавлении и в жидкой фазе // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 846.

- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. Measurement of ZrC Properties up to 5000 K by Fast Electrical Pulse Heating Method // J. Mater. Res. 2017. V. 32. № 7. P. 1287.
- Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I. Blackbody Design for High Temperature (1800 to 5500 K) of Metals and Carbon in Liquid States under Fast Heating // Temp.: Its Meas. Control Sci. Ind. AIP Conf. Proc. / Ed. D.C. Ripple. Melville, N.Y.: AIP, 2003. V. 7. P. 783.
- 21. *Kaschnitz E., Pottlacher G., Windholz L.* High-Pressure, High-Temperature Thermophysical Measurements on Tungsten // High Press. Res. 1990. № 4. P. 558.
- Сенченко В.Н. Энтальпия и теплоемкость графита в окрестности точки плавления. Дис. ... канд. физ.мат. наук. М.: ИВТ РАН, 1987.
- Arpaci E., Frohberg M.G. Enthalpy Measurements on Solid and Liquid Tungsten by Levitation Calorimetry // Z. Metallkunde. 1984. Bd. 75. S. 614.
- Berthault A., Arles L., Matricon J. High-pressure, Hightemperature Thermophysical Measurements on Tantalum and Tungsten // J. Int. J. Thermophys. 1986. V. 7. P. 167.
- 25. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* Consistent Interpretation of Experimental Data for Expanded Liquid Tungsten near the Liquid-gas Coexistence Curve // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. 024205.
- Pottlacher G., Kaschnitz E., Jäger H. Investigations of Thermophysical Properties of Liquid Metals with a Rapid Resistive Heating Technique // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 156–158. P. 374.
- 27. *Hixson R.S., Winkler M.A.* Thermophysical Properties of Solid and Liquid Tungsten // Int. J. Thermophys. 1990. V. 11. P. 709.
- Фортов В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А. Оценка параметров критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13. № 5. С. 1072.
- 29. *Fortov V.E., Lomonosov I.V.* Equations of State of Matter at High Energy Densities // Open Plasma Phys. J. 2010. № 3. P. 122.
- 30. *Онуфриев С.В.* Измерение температуры веществ при быстром нагреве импульсом тока // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 4. С. 430.
- 31. *Онуфриев С.В., Савватимский А.И.* Измерение теплоемкости проводящих веществ в условиях микросекундного нагрева импульсом тока // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 704.
- 32. Савватимский А.И., Онуфриев С.В. Теплоемкость жидкого железа от точки плавления до точки кипения // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 953.
- 33. Савченко А. Энтропийные эффекты в реальных системах. 2015. http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=print&sid=6440

УДК 536.4;541.1

# ВЯЗКОУПРУГИЕ И КВАЗИТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Ni-Содержащих бинарных металлических расплавов

© 2021 г. Р. М. Хуснутдинов<sup>1, 2, \*</sup>, Р. Р. Хайруллина<sup>1</sup>, А. Л. Бельтюков<sup>1, 2</sup>, В. И. Ладьянов<sup>2</sup>, А. В. Мокшин<sup>1, 2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия <sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск, Россия

\*E-mail: khrm@mail.ru \*\*E-mail: anatolii.mokshin@mail.ru Поступила в редакцию 03.09.2020 г. После доработки 03.09.2020 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

В работе исследуются вязкоупругие и квазитвердотельные свойства никельсодержащих бинарных металлических расплавов в широкой области температур, включая область равновесной жидкой фазы и переохлажденного расплава. Проводится сопоставление результатов экспериментальных измерений по вискозиметрии и результатов моделирования атомарной динамики с целью уточнения данных по вязкости, а также по выявлению особенностей квазитвердотельного поведения в различных никельсодержащих металлических расплавах. Результаты моделирования для концентрационных и температурных зависимостей вязкости находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Установлено, что значительный рост вязкости наблюдается при концентрациях никеля  $x_{Ni} = 60-80\%$  и 30–50% для расплавов Al<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub> и Fe<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub> соответственно. Кроме того, в области низких значений концентраций ( $x_{Ni} \sim 5\%$ ) наблюдаются выраженные особенности как в сдвиговой, так и в кинематической вязкости для железоникелевых расплавов. Детальный анализ упругих свойств выполнен на основе численных расчетов модулей всестороннего сжатия и сдвига, коэффициента Пуассона и модуля Юнга. Показано, что при изменении концентрации никеля в системах Fe<sub>(100 - x)</sub>Ni<sub>x</sub> и Al<sub>(100 - x)</sub>Ni<sub>x</sub> модули упругости изменяются в два и три раза соответственно. Рассчитанные значения концентрационных зависимостей продольной и поперечной скоростей звука обнаруживают корреляцию с вязкостью. Установлено, что при концентрациях *x*<sub>Ni</sub> ≤ 60% расплавы  $Fe_{(100-x)}Ni_x$  характеризуются более выраженными твердотельноподобными свойствами по сравнению с расплавами  $Al_{(100-x)}Ni_x$ .

DOI: 10.31857/S0040364421050094

## введение

Никельсодержащие бинарные металлические системы, такие как алюминий-никелевые и железоникелевые сплавы, из-за своих уникальных физико-механических свойств широко применяются в машиностроении и авиапромышленности [1]. Сплав Al-Ni является базовой системой для технологически важных суперсплавов, которые широко используются в качестве высокотемпературных материалов (например, для лопаток турбин в авиационных двигателях). Аморфные и наноструктурированные сплавы на основе Al-Ni характеризуются механическими свойствами, соотносимыми с микротвердостью и износостойкостью [2]. Сплавы на основе никеля также обладают превосходными антикоррозионными свойствами. Изделия из таких сплавов в основном оказываются востребованными в нефтегазовой и энергетической промышленности.

Бинарные железоникелевые сплавы двух ферромагнитных элементов — железа (с магнитным мо-

ментом  $\mu = 2.2\mu_{\rm B}$  и температурой Кюри  $T_{\rm C} = 1044$  K, где  $\mu_{\rm B}$  – магнетон Бора) и никеля ( $\mu = 0.64 \mu_{\rm B}$ ,  $T_{\rm C} =$ = 624 К), демонстрируют уникальные прочностные, физико-механические и магнитные свойства на всем интервале концентраций. Так, например, аморфные металлические сплавы на основе железа и никеля являются хорошими магнитомягкими материалами [3]. Основной структурной составляющей таких сплавов является интерметаллидное соединение FeNi<sub>3</sub> [4]. Эффект от введения никеля в основную структуру сплава проявляется в том, что в таком сплаве увеличивается термическая прочность. Данные сплавы используются в деталях, длительно работающих в агрессивных средах. Они обладают повышенной механической прочностью и стойкостью при высоких температурах и внешних механических нагрузках.

Для разработки материалов с заданными характеристиками очень важно знать структурные особенности и физико-химические свойства расплавленных систем до затвердевания. Важной фи-

зической характеристикой любой жидкости является ее вязкость, которая может быть определена непосредственно в экспериментах и достаточно корректно рассчитана с помошью молелирования молекулярной динамики [5]. Вязкость — это одна из важнейших характеристик, определяющая релаксационные особенности, теплофизические и транспортные свойства вещества, она обладает высокой чувствительностью к структурным трансформациям и фазовым переходам, а также играет важную роль в кинетике химических реакций [6, 7]. В то же время характер температурной зависимости вязкости определяет так называемую аморфообразующую способность системы [8]. Косвенные экспериментальные методики, такие как неупругое рассеяние нейтронов, рентгеновских лучей, бриллюэновское рассеяние света, характеризуются значительными неточностями в определении транспортных коэффициентов (диффузии, вязкости). В то же время определение вязкости с помощью методов вискозиметрии - капиллярной вискозиметрии, метода крутильных колебаний, ультразвукового метода и др. - сопряжено со значительными трудностями, обусловленными, в первую очередь, низкой чувствительностью и несовершенством этих методов [9]. Альтернативный способ определения вязкости предоставляется методами классического и квантово-механического моделирования. Результаты, получаемые с помощью методов классического моделирования, значительно зависят от корректности выбранного потенциала межатомного взаимодействия. Результаты квантово-механического моделирования зависят от используемых приближений в обменно-корреляционном потенциале. Таким образом, уточнение абсолютных значений и разработка универсальных моделей вязкости представляют одну из важных задач современной теплофизики и физики конденсированного состояния вешества [5].

В данной работе сопоставляются экспериментальные данные и результаты молекулярно-динамического исследования с целью уточнения данных по температурным и концентрационным<sup>1</sup> зависимостям вязкости никельсодержащих бинарных металлических систем, включая область равновесной жидкости и переохлажденного расплава. Другой целью настоящего исследования является детальный анализ упругих и квазитвердотельных свойств высокотемпературных расплавов Al<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub> и Fe<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub>.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование атомарной динамики никельсодержащих металлических расплавов  $Al_{(100-x)}Ni_x$ и Fe<sub>(100-x)</sub>Ni<sub>x</sub> выполнялось в *NpT*-ансамбле при давлении p = 1.0 бар для диапазона температур *T* = [1200; 2000] К, что охватывает области равновесной жилкой фазы и переохлажденного состояния. Исследуемые системы состояли из N == 32000 атомов, расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между атомами осуществлялось с помощью потенциалов "погруженного атома" (ЕАМ-потенциалов) [10] и [11] соответственно. Расплавы с заданными температурами были получены быстрым охлаждением из высокотемпературного равновесного состояния при T = 3000 К. Интегрирование уравнений движения атомов выполнялось с помощью алгоритма Верле в скоростной форме с временным шагом 1.0 фс [12]. Для приведения систем в состояние термодинамического равновесия программой было выполнено 1.5 × 10<sup>7</sup> временных шагов и 2 × 10<sup>8</sup> шагов для расчета временных корреляционных функций, упругих свойств и квазитвердотельных характеристик.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Al-Ni получены сплавлением особо чистого алюминия и лигатур  $Al_{99}Ni_1$  либо  $Al_{85}Ni_{15}$  в печи вискозиметра в атмосфере высокочистого гелия при температуре T = 1373 К и изотермической выдержке не менее 1 ч. При выплавке сплавов с содержанием никеля от 1 до 9 ат. % использовалась лигатура Al<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub>, при выплавке сплавов с содержанием никеля менее 1 ат. % – лигатура Al<sub>99</sub>Ni<sub>1</sub>. Лигатуры были получены сплавлением металлов в печи сопротивления при остаточном давлении 10<sup>-2</sup> Па и температуре T = 1943 К в течение 30 мин. Исходными компонентами служили особо чистый алюминий (99.999 мас. % Al) и электролитический никель (99.5 мас. % Ni). Содержание никеля в сплавах определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре SPECTROFlameModula D. Кинематическая вязкость расплавов измерялась на автоматизированной установке методом крутильных колебаний [13, 14]. Измерения проводились в защитной атмосфере очищенного гелия. В качестве тиглей использовались цилиндрические стаканчики из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с внутренним диаметром 17 мм и высотой 40 мм. В тигель поверх образца помещалась крышка. Крышки изготавливались из стаканчиков из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высотой 12 мм и внешним диаметром на 0.4-0.6 мм меньше внутреннего диаметра тигля. Конструкция тигля с крышкой приводится в работе [15]. Крышка может перемещаться вдоль вертикальной оси тигля и тем самым компенсировать изменения объема образца. При совершении крутильных колебаний крышка движется вместе с тиглем, создавая дополнительную торцевую поверхность трения с расплавом. Тигли и крышки предварительно отжигались в вакуумной печи при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па. температуре T = 1923 К и изотермической выдержке в течение 1 ч. Использование

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Здесь и далее все концентрации приведены в атомных процентах никеля.



**Рис. 1.** Сдвиговая и кинематическая вязкость расплавов  $Al_{(100 - x)}Ni_x$  (а) и  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$  (б) как функция состава при различных температурах: I - T = 1200 К, 2 - 1300, 3 - 1400, 4 - 1500, 5 - 1600, 6 - 1700, 7 - 1800, 8 - 1900, 9 - 2000.

при измерении вязкости тигля с крышкой позволяет исключить влияние на результаты измерений пленочных эффектов и явлений смачивания [16]. Перед измерениями все образцы переплавлялись при температуре 1473 К в печи вискозиметра с последующим охлаждением до комнатной температуры. Температурные зависимости вязкости получались в режимах нагрева от температуры ликвидуса сплава до 1473 К и последующего охлаждения до начала кристаллизации расплава. На каждой температуре перед началом измерений проводилась изотермическая выдержка в течение 15 мин. Значения кинематической вязкости и погрешности ее определения вычислялись по методикам, изложенным в работах [17, 18]. Общая относительная погрешность определения вязкости не превышает 4% при погрешности единичного эксперимента не более 2%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Сдвиговая вязкость была рассчитана на основе данных по моделированию атомарной динамики с помощью соотношения Кубо–Грина

$$\eta = \frac{V}{k_{\rm B}T} \int_{0}^{\infty} \left\langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \sigma_{\alpha\beta}(0) \right\rangle dt$$

где угловые скобки обозначают усреднение по времени и ансамблю частиц,  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана, V — объем системы,  $\sigma_{\alpha\beta}$  — недиагональные компоненты тензора напряжений. Кинематическая

системы. На рис. 1 представлены результаты моделирования атомарной динамики для концентрационных зависимостей сдвиговой и кинематической вязкости расплавов  $Al_{(100 - x)}Ni_x$  и  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$ при различных температурах. Изотермы демонстрируют максимумы вязкости при концентрациях  $x_{Ni} \in [60; 80]\%$  для алюминий-никелевой системы и при  $x_{Ni} \in [30; 50]$ % для железоникелевых расплавов, которые могут быть обусловлены наличием в твердотельной фазе рядом интерметаллических фаз. Так, в работах [19-21] для некоторых составов алюминий-никелевых систем обсуждались вопросы, где увеличение вязкости связано с возможным присутствием в жидкости ближнего химического порядка, приводящего к образованию кластеров [22]. Значительный рост вязкости при низких температурах в этих системах, очевидно, обусловлен замедлением динамики частиц в области фазы переохлажденного расплава. Кроме того, в области низких значений концентраций (x<sub>Ni</sub> ~ 5%) наблюдаются особенности как у сдвиговой, так и у кинематической вязкости для расплавов Fe<sub>(100 - x)</sub>Ni<sub>x</sub>, в то время как таких особенностей вязкости для систем  $Al_{(100-x)}Ni_x$  не наблюдается.

вязкость v вычислялась как  $\eta/\rho$ , где  $\rho$  – плотность

На рис. 2а представлены результаты моделирования концентрационных зависимостей коэффициента сдвиговой вязкости для алюминийникелевых и железоникелевых (рис. 26) расплавов в сравнении с экспериментальными данными. Значения экспериментальной сдвиговой



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости сдвиговой и кинематической вязкости алюминий-никелевых (а) и железоникелевых (б) расплавов при различных температурах: *1* – результаты моделирования атомарной динамики; *2* – результаты эксперимента по вискозиметрии; экспериментальные данные: *3* – [23], *4* – [24], *5* – [25], *6* – [26], *7* – [27].

вязкости  $\eta$  были получены как  $\eta = v\rho$ , где v кинематическая вязкость, определяемая непосредственно в эксперименте по вискозиметрии. Экспериментальные значения плотности р для систем Al<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub> и Fe<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub> взяты из работ [28, 29] и [30] соответственно. Хорошее согласие результатов моделирования с результатами авторского эксперимента по вискозиметрии для алюминийникелевых расплавов наблюдается при всех рассматриваемых температурах и для всей исследуемой области значений концентраций. Экспериментальные данные [23] также обнаруживают удовлетворительное согласие с результатами авторского исследования, в то время как данные из [24] демонстрируют худшее согласие. Для железоникелевых расплавов (рис. 2б) данные различных экспериментальных групп существенно разнятся между собой. Данные различаются в 1.5 раза и более. Как следствие этого, отсутствует возможность определить общий тренд в поведении η(x) для расплавов  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$ .

Упругие свойства аморфных металлических сплавов были исследованы через определение значений модулей упругости: модуля всестороннего сжатия и модуля сдвига. В случае *NpT*-ансамбля модуль всестороннего сжатия связан со среднеквадра-

тичными флуктуациями  $\sigma_V^2$  объема V ячейки моделирования выражением

$$B = \frac{k_{\rm B}TV}{\sigma_V^2}.$$

Модуль сдвига рассчитывался по формуле

$$G = \frac{V}{k_{\rm B}T} \left| \sigma_{xy} \left( 0 \right) \right|^2$$

где угловые скобки обозначают осреднение по временным выборкам. На рис. За представлены результаты моделирования атомарной динамики для концентрационных зависимостей модуля всестороннего сжатия и модуля сдвига расплавов  $Al_{(100 - x)}Ni_x$  и  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$  (рис. 3б) при различных температурах.

Кроме того, рассчитаны равновесный модуль упругости (модуль Юнга) и коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона). Модуль Юнга *E* и коэффициент Пуассона о связаны с модулями упругости следующими соотношениями [31]:

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \quad \sigma = \frac{3B-2G}{6B+2G}$$

На рис. 4 представлены результаты моделирования атомарной динамики для концентрационных зависимостей коэффициента Пуассона и модуля Юнга для расплавов  $Al_{(100 - x)}Ni_x$  (рис. 4а) и  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$  (рис. 4б) при различных температурах. Отчетливо наблюдаются области концентраций, при которых системы характеризуются более выраженными прочностными свойствами. Так, для алюминий-никелевых и железоникелевых расплавов эти области соответствуют концентрациям атомов никеля  $x_{Ni} = 60-90\%$  и 40–80%, где модули достигают значений 169 и 198 ГПа соответственно.



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости модуля всестороннего сжатия и модуля сдвига расплавов  $Al_{(100-x)}Ni_x(a)$  и  $Fe_{(100-x)}Ni_x(b)$  при различных температурах: 1-9 - cm. рис. 1.

Упругие характеристики (модули *B* и *G*) и скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн для изотропной среды связаны выражениями

$$\vartheta_L = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad \vartheta_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}}.$$



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости коэффициента Пуассона и модуля Юнга алюминий-никелевых (а) и железоникелевых (б) расплавов при различных температурах: *1*–*9* – см. рис. 1.



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости продольной и поперечной скоростей звука расплавов  $Al_{(100 - x)}Ni_x$  (а) и  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$  (б) при различных температурах: 1-9 -см. рис. 1.

На рис. 5 представлены результаты моделирования атомарной динамики для концентрационных зависимостей продольной и поперечной скоростей звука для алюминий-никелевых и железоникелевых расплавов при различных температурах. Рассчитанные значения концентрационных зависи-



**Рис. 6.** Концентрационные зависимости времени релаксации вязкостного процесса и ширины щели в законе дисперсии поперечных коллективных мод для алюминий-никелевых (а) и железоникелевых (б) расплавов при различных температурах: 1-9 - см. рис. 1.

699

мостей скоростей демонстрируют корреляцию со значениями вязкости.

С использованием результатов моделирования по сдвиговой вязкости и модулю сдвига рассчитано время релаксации вязкостного процесса  $\tau$  как  $\eta/G_{\infty}$ . Анализ квазитвердотельных особенностей никельсодержащих бинарных металлических систем был выполнен в рамках теории Максвелла– Френкеля [32–34], где ширина щели в законе дисперсии поперечных коллективных мод определяется как

$$k_{\rm gap} = \frac{1}{2\vartheta_T \tau} = \frac{G_{\infty}}{2\vartheta_T \eta}$$

На рис. 6 представлены результаты моделирования атомарной динамики для концентрационных зависимостей времени релаксации вязкостного процесса и ширины щели в законе дисперсии поперечных коллективных мод для алюминий-никелевых и железоникелевых расплавов при различных температурах. Время релаксации вязкостного процесса имеет значительный максимум при концентрациях никеля  $x_{Ni} = 60-80\%$  для расплавов Al<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub>, в то время как для системы  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$  такая особенность при  $x_{Ni} = 30-50\%$ является слабовыраженной. Отметим, что "аномальное" поведение времени релаксации τ, так же как и для вязкости, наблюдается при значениях  $x_{\rm Ni} \sim 5\%$ . По ширине щели в законе дисперсии поперечных коллективных мод можно судить о квазитвердотельных свойствах расплавов. Так, при концентрациях  $x_{Ni} \le 60\%$  расплавы  $Fe_{(100-x)}Ni_x$  характеризуются более выраженными твердотельноподобными свойствами по сравнению с расплавами Al<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены экспериментальные измерения вязкости и крупномасштабные молекулярно-динамические исследования вязкоупругих свойств и квазитвердотельных особенностей никельсодержащих бинарных металлических расплавов Al<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub> и Fe<sub>(100 – x)</sub>Ni<sub>x</sub> для широкой области значений температур, включая область равновесной жидкой фазы и переохлажденного расплава. Зафиксирован значительный рост вязкости при концентрациях никеля  $x_{Ni} = 60 - 80\%$  и 30 - 50% для алюминий-никелевых и железоникелевых расплавов соответственно. При  $x_{Ni} \sim 5\%$  наблюдаются выра-женные особенности в сдвиговой и в кинемати-ческой вязкости  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$ . Упругие свойства проанализированы на основе численных расчетов модулей всестороннего сжатия и сдвига, коэффициента Пуассона и модуля Юнга. Определены составы алюминий-никелевых и железоникелевых расплавов, для которых проявляются максимальные прочностные свойства. Расчетные концентрационные зависимости скоростей продольного и поперечного звуковых волн демонстрируют корреляцию с вязкостью. Установлено, что при  $x_{Ni} \le 60\%$  расплавы  $Fe_{(100 - x)}Ni_x$  характеризуются более выраженными твердотельноподобными свойствами по сравнению с  $Al_{(100 - x)}Ni_x$ .

Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета и суперкомпьютере Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук. Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-12-00022).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schweitzer P.E. Metallic Materials: Physical, Mechanical, and Corrosion Properties. Boca Raton: CRC Press, 2004. 710 p.
- Faulkner J.S., Jordan R.G. Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives. Dordrecht: Springer, 1994. 463 p.
- Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., Shuang S., Wang Q., Wang A.D., Wang J.G., Yang Y. Amorphous-nanocrystalline Alloys: Fabrication, Properties, and Applications // Mater. Today Adv. 2019. V. 4. P. 100027.
- 4. Ovchinnikov A., Smetana V., Mudring A.-V. Metallic Alloys at the Edge of Complexity: Structural Aspects, Chemical Bonding and Physical Properties // J. Phys.: Condens. Matter. 2020. V. 32. P. 243002.
- Viswanath D.S., Ghosh T.K., Prasad D.H., Dutt N.V., Rani K.Y. Viscosity of Liquids. Theory, Estimation, Experiment, and Data. Dordrecht: Springer, 2007. 662 p.
- Trachenko K., Brazhkin V.V. Minimal Quantum Viscosity from Fundamental Physical Constants // Sci. Adv. 2020. V. 6. № 17. P. 3747.
- Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В. Электрокристаллизация переохлажденной воды, заключенной между графеновыми слоями // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 8. С. 551.
- Bellissard J., Egami T. Simple Theory of Viscosity in Liquids // Phys. Rev. E. 2018. V. 98. P. 063005.
- Cheng J., Gröbner J., Hort N., Kainer K.U., Schmid-Fetzer R. Measurement and Calculation of the Viscosity of Metals–A Review of the Current Status and Developing Trends // Meas. Sci. Technol. 2014. V. 25. P. 062001.
- 10. *Mishin Y*. Atomistic Modeling of the γ and γ -phases of the Ni–Al System // Acta Mat. 2004. V. 52. № 6. P. 1451.
- Bonny G., Pasianot R.C., Malerba L. Fe-Ni Manybody Potential for Metallurgical Applications // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2009. V. 17. P. 025010.
- Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. Short-Range Structural Transformations in Water at High Pressures // J. Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. № 7. P. 1677.
- Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов // ПТЭ. 2008. Т. 2. С. 155.
- 14. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: Гостехиздат, 1955. 208 с.
- 15. *Beltyukov A., Olyanina N., Ladyanov V.* The Viscosity of Liquid Co-Si-B Alloys // J. Mol. Liq. 2009. V. 281. P. 204.

- Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В., Меньшикова С.Г., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Вязкостные и акустические свойства расплавов AlCu // ЖЭТФ. 2016. Т. 149. С. 994.
- Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V., Beltyukov A.L., Olyanina N.V. Viscosity and Structure Configuration Properties of Equilibrium and Supercooled Liquid Cobalt // Phys. Chem. Liq. 2018. V. 56. P. 561.
- Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В., Бельтюков А.Л., Олянина Н.В. Вязкость расплава кобальта: эксперимент, моделирование и теория // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 211.
- Maret M., Pomme T., Pasturel A. Structure of Liquid Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> Alloy // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 1598.
- Das S.K., Horbach J., Koza M.M., Mavilla Chatoth S., Meyer A. Influence of Chemical Short-range Order on Atomic Diffusion in Al–Ni Melts // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 011918.
- Brillo J., Bytchkov A., Egry I., Hennet L., Mathiak G., Pozdnyakova I., Price D.L., Thiaudiere D., Zanghi D. Local Structure in Liquid Binary Al–Cu and Al–Ni Alloys // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 4008.
- 22. Mokshin A.V., Khusnutdinoff R.M., Galimzyanov B.N., Brazhkin V.V. Extended Short-range Order Determines the Overall Structure of Liquid Gallium // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 4122.
- Kehr M., Schick M., Hoyer W., Egry I. Viscosity of the Binary System Al-Ni // High Temp.—High Press. 2008. V. 37. P. 361.
- 24. Левин Е.С., Петрушевский М.С., Гельд П.В., Аюшина Г.Д. Энергия межатомного взаимодействия в расплавах кобальта с алюминием на основе изучения вязкости // ЖФХ. 1972. Т. 45. С. 3035.

- Sato Y., Sugisawa K., Aoki D., Yamamura T. Viscosities of Fe-Ni, Fe-Co, and Ni-Co Binary Melts // Meas. Sci. Technol. 2005. V. 16. P. 363.
- Krieger V.W., Trenkler H. Die Deutung der Schmelzstrukturen von Eisen-Kohlenstoff- und Eisen-Nickel-Legierungen aus dem Viskositätsverhalten // Arch. Eisenhuttenwesen. 1971. Bd. 42. S. 175.
- 27. *Баум Б.А.* Металлические жидкости. М.: Наука, 1979. 120 с.
- Plevachuk Y., Egry I., Brillo J., Holland-Moritz D., Kaban I. Density and Atomic Volume in Liquid Al–Fe and Al–Ni Binary Alloys // Int. J. Mat. Res. 2007. V. 98. № 2. P. 107.
- 29. Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд П.В. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию жидких сплавов алюминия с кобальтом и никеля // ЖФХ. 1969. Т. 43. № 11. С. 2756.
- Kobatake H., Brillo J. Density and Viscosity of Ternary Cr–Fe–Ni Liquid Alloys // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 4934.
- Ляпин А.Г., Громницкая Е.Л., Ягафаров О.Ф., Стальгорова О.В., Бражкин В.В. Упругие свойства кристаллического и жидкого галлия при высоких давлениях // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. № 5. С. 956.
- 32. *Trachenko K., Brazhkin V.V.* Collective Modes and Thermodynamics of the Liquid State // Rep. Prog. Phys. 2016. V. 79. P. 016502.
- Trachenko K. Lagrangian Formulation and Symmetrical Description of Liquid Dynamics // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. P. 062134.
- 34. Khusnutdinoff R.M., Cockrell C., Dicks O.A., Jensen A.C.S., Le M.D., Wang L., Dove M.T., Mokshin A.V., Brazhkin V.V., Trachenko K. Collective Modes and Gapped Momentum States in Liquid Ga: Experiment, Theory, and Simulation // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 214312.

УДК 53.092,536.715

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УГЛЕРОДА

© 2021 г. К. К. Маевский<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск, Россия <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

> \*E-mail: konstantinm@hydro.nsc.ru Поступила в редакцию 09.07.2020 г. После доработки 18.02.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

Для повышения достоверности описания термодинамических параметров ударно-волнового нагружения углерода в чистом виде, а также в качестве компонента материалов и гетерогенных смесей, включающих углерод, предлагается использовать модифицированное уравнение состояния для расчетов по термодинамически равновесной модели. Определены параметры уравнений состояния для графита и алмаза. Произведено моделирование термодинамических параметров для графита и алмаза различной пористости. Определены значения сжатия вдоль ударной адиабаты, рассчитано значение теплоемкости вдоль нормальной изобары, а также значения энтальпии, термодинамического потенциала и энтропии для графита и алмаза в зависимости от температуры. С использованием полученных результатов построена фазовая диаграмма углерода.

DOI: 10.31857/S0040364421050148

## введение

Задачаописания термодинамических свойстввешества представляет интерес для многих исследователей при проведении как фундаментальных, так и прикладных исследований [1]. При решении прикладных задач ударно-волнового синтеза, позволяющего создавать материалы с заданными свойствами, и для других взрывных технологий необходимо моделировать термодинамические параметры для материалов и смесей на их основе с различными значениями пористости. В процессе исследований необходимо решить две задачи: определить уравнение состояния компонентов и учесть взаимодействие компонентов смеси. Одним из широко распространенных материалов, вызывающих интерес как в чистом виде, так и в составе сложных материалов и смесей, является углерод. Для углерода в виде графита и алмаза имеется большое количество исследований [2-8] и экспериментальных данных [9-11]. Это позволяет провести сравнение результатов моделирования симеющимися данными. Дополнительно для верификации модели также используются эксперименты по ударно-волновому воздействию на сложные материалы, например карбиды, где углерод рассматривается в качестве компонента [12]. Для таких расчетов необходимо иметь достаточно простую модель, дающую хорошее соответствие эксперименту в широком диапазоне значений давления для сплошных и пористых материалов. Существует большое количество подходов к выбору уравнения состояния твердого тела при динамических нагрузках, при этом построение адекватных уравнений состояния вещества само по себе является масштабной научной проблемой [13].

Так как компоненты материалов и смесей могут существенно различаться, в частности позначениям плотности и теплоемкости, необходим учет взаимодействия компонентов для достоверного описания термодинамических параметровсмеси придинамических нагрузках. При выполнении расчетов для смесей приходится рассматривать упрощенные модели, область применения которых ограничена и устанавливается в каждом конкретном случае на основе внутренних характеристик модели или путем сравнения с более точными решениями, а также с результатами, полученными наосновании экспериментов. Выбор зависимости коэффициента Грюнайзена в уравнении состояния в термодинамически равновесной модели ТЕС [14, 15] дает возможность описывать данные, полученные на основании эксперимента в широком диапазоне значений давления и пористости. Данная модель позволяет достоверно описывать пористые смеси, в том числе с компонентами, которые испытывают фазовый переход при ударно-волновом воздействии [15, 16]. Вопрос согласованности уравнения состояния был решен для модифицированной модели ТЕС2 в работе [17].

Целью настоящего исследования является построение уравнений состояния углерода в виде графита и алмаза, позволяющих достоверно рассчитывать термодинамические параметры при моделировании ударно-волнового нагружения как чистого углерода, так и материалов, а также смесей с углеродом в качестве компонента.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При расчетах ударно-волнового нагружения углерода используется модель TEC2, разработанная для расчета многокомпонентных материалов [17]. Предполагается, что все компоненты материала при ударно-волновом нагружении находятся в термодинамическом равновесии, означающем равенство давлений и температур компонентов между собой. Данный подход ранее применялся, в частности, в [18].

Уравнения, определяющие состояние конденсированного компонента, записываются в следующем виде:

$$P(\sigma, \tau) = P_C(\sigma) + P_T(\sigma, \tau),$$

где  $\sigma = \rho / \rho_0$ ,  $\tau = T / T_0$ ,

$$E(\sigma, \tau) = E_C(\sigma) + E_T(\sigma, \tau).$$

Потенциальная и тепловая составляющие давления описываются как

$$P_C(\sigma) = \frac{\rho_0 c_0^2}{n} (\sigma^n - 1),$$

$$P_T(\sigma, \tau) = c_{\nu 0} \rho_0 T_0(\tau - 1) \sigma k \frac{1 + a_1 \tau}{1 + a_2 \tau}.$$
(1)

Здесь  $P_C$ ,  $P_T$ ,  $E_C$ ,  $E_T$  – потенциальные и тепловые компоненты давления и удельной энергии; T – температура;  $T_0$  – начальная температура; текущая и начальная плотность  $\rho$ ,  $\rho_0$ . В этом случае функция энергии представляется следующим уравнением:

$$E_{C}(\sigma) = \frac{c_{0}^{2}}{n} \left( \frac{1}{n-1} (\sigma^{n-1} - 1) - 1 + \frac{1}{\sigma} \right),$$
  

$$E_{T}(\sigma, \tau) = F(\tau) - c_{V0}T_{0}k \times$$
  

$$\times \frac{1 + 2a_{2}\tau + (a_{1} - a_{2} + a_{1}a_{2})\tau^{2}}{(1 + a_{2}\tau)^{2}} \ln(\sigma), \quad F(\tau) = c_{V0}T_{0} \times^{(2)}$$
  

$$\times \left[ (\tau - 1) \left( \lambda - \frac{b_{1}}{b_{2}} \right) - \frac{1}{b_{2}} \left( 1 - \frac{b_{1}}{b_{2}} \right) \ln \left( \frac{1 + b_{2}\tau}{1 + b_{2}} \right) \right].$$

Здесь  $c_{10}$  и  $c_0$  — соответственно теплоемкость и скорость звука в нормальных условиях. С учетом области применения модели для значений давления больше 1 ГПа начальной энергией  $E_0$  вещества при нормальных условиях пренебрегаем. С использованием связи между теплоемкостями  $c_V$  и  $c_p$ 

$$c_p(\sigma, \tau) = c_V(\sigma, \tau) - T_0 \tau \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

 $c_V$  рассчитывается как

$$c_{V}(\sigma,\tau) = c_{V0} \left[ \lambda - \frac{1+b_{1}\tau}{1+b_{2}\tau} \right] - c_{V0}k \times \frac{2\tau \left(a_{1} - a_{2} + a_{1}a_{2} - a_{2}^{2}\right)}{\left(1 + a_{2}\tau\right)^{3}} \ln(\sigma).$$

Параметры определяются из соответствия экспериментальным данным по теплоемкости  $c_p$ . Функция энтропии получена интегрированием дифференциального соотношения

$$dS = (\partial S/\partial T)_V dT + (\partial S/\partial V)_T dV,$$
  
$$(\partial S/\partial T)_V = c_V/T, \quad (\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V.$$

В итоге функция энтропии записывается в следующем виде:

$$S(\sigma, \tau) = c_V \left[ St(\sigma, \tau) + Sv(\sigma, \tau) \right] + S_0,$$
  

$$St(\sigma, \tau) = (\lambda - 1) \ln(\tau) + \left( 1 - \frac{b_1}{b_2} \right) \ln(1 + b_2 \tau) + k \frac{a_1 - a_2 + a_1 a_2 - a_2^2}{a_2 (1 + a_2 \tau)^2} \ln(\sigma).$$
  

$$Sv(\sigma, \tau) = k \frac{a_1 - 1 - a_2 - 2a_1 \tau - a_1 a_2 \tau^2}{(1 + a_2 \tau)^2} \ln(\sigma).$$

Соответственно выписаны функции энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса:

$$H(\sigma, \tau) = E(\sigma, \tau) + \frac{P(\sigma, \tau)}{\sigma \rho_0},$$
  
$$G(\sigma, \tau) = E(\sigma, \tau) + \frac{P(\sigma, \tau)}{\sigma \rho_0} - T_0 \tau S(\sigma, \tau).$$

Для построения ударных адиабат многокомпонентных материалов, как было показано в [15], выписываются условия динамической совместности на фронте волны: условия сохранения потока массы для каждого компонента смеси и условия сохранения потоков импульса и энергии для смеси в целом. При этом газ в порах рассматривается как один из компонентов. Для смеси, в состав которой входят *n* конденсированных компонентов, имеющих начальные объемные доли  $\mu_{n0}$ , получено следующее выражение:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_{i} \frac{\mu_{i0}}{\sigma_{i}} \left[ \left( h_{i} - \frac{k_{i}+1}{k_{i}-1} \right) \sigma_{i}^{k_{i}} + \frac{2k_{i}\sigma_{i}}{k_{i}-1} - h_{i} - 1 \right]}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\mu_{i0}}{\sigma_{i}} h_{i} + \left( \frac{h_{g}}{\sigma_{g}} \right) \left( 1 - \sum_{i=1}^{n} \mu_{i0} \right) - 1}{h_{i} = \frac{2}{\Gamma_{i}} + 1, \quad h_{g} = \frac{2}{\gamma - 1} + 1.}$$

Здесь  $\sigma_i = \rho_i / \rho_{i0}$ ,  $\sigma_g = \rho_g / \rho_{g0}$  – степени сжатия соответствующего компонента i = 1...n. Для газа берется уравнение состояния идеального газа;  $\rho_g$ ,  $\rho_{g0}$  – текущая и начальная плотности газа,  $\gamma = 1.41$  – показатель адиабаты. В рассматриваемой модели вводится функция  $\Gamma = P_T V / E_T$ , определяющая вклад тепловых компонентов давления (1) и удельной энергии (2) аналогично [15]. Дополняя эти уравнения условием равенства температур компонентов, можно построить зависимости, которые следует трактовать как ударные адиабаты многокомпонентной смеси. Значение теплоемкости для газа равно 718 Дж/(кг K), плотность  $\rho_{g0} = 1.293 \times 10^{-3} г/см^3$ , что соответствует воздуху, аналогично [18]. Для чистых материалов n = 1, в таком случае расчет проводится для смеси с одним конденсированным компонентом, при расчете поведения сплошного материала

полагается 
$$\sum_{i=1}^{n} \mu_{i0} = 1$$
 [17].

Параметры для углерода приведены в таблице. Указанные параметры позволяют описывать данные, полученные на основании экспериментов по ударно-волновому нагружению как для сплошного графита и алмаза, так и для пористых образцов в переделах точности эксперимента. Методика определения параметров конденсированных компонентов описана в [17]. Значение энтропии при нормальных условиях для графита  $S(1, 1) = 478.3 \ Дж/(моль K)$ ; для алмаза  $S(1, 1) = 197.3 \ Дж/(моль K)$ ; значение  $T_0$  при расчетах принималось равным 300 K.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Изотерма для графита при T = 300 К в сравнении с экспериментальными данными из [19–22] показана на рис. 1. Результаты расчетов соответствуют как экспериментальным данным, так и результатам расчетов по широкодиапазонному уравнению [23], в том числе учтена и точка из [22], соответствующая максимальному сжатию высоко ориентированного графита перед его быстрым превращением в алмаз, аналогично [23].

Для проверки достоверности описания вклада тепловых составляющих в рассматриваемом уравнении состояния рассчитаны значения изобарной теплоемкости графита и алмаза при нормальном давлении и температурах в диапазоне от 100 до 3000 К. Результаты моделирования теплоемкости для графита и алмаза в зависимости от температуры показаны на рис. 2 и 3 соответственно. Для сравнения приведены экспериментальные данные [24–26] и расчеты по моделям других авторов [27, 28].



**Рис.** 1. Давление в зависимости от относительного сжатия графита при T = 300 К: сплошная линия – модельный расчет; экспериментальные данные: 1 - [19], 2 - [20], 3 - [21], 4 - [22].

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

-	r				
	апаметры	vnавнения	состояния	ппя у	иглерода
	apamerphi	ypublicitin	00010/11/1/1	дал	уплероди

Параметр	Для графита	Для алмаза
$\rho_0, r/cm^3$	2.265	3.515
с <sub>V0</sub> , Дж/(кг К)	710	510
<i>c</i> <sub>0</sub> , м/с	4096.5	11400
n	8.2	3
$S_0$	-5598	-2717
$a_1$	$2.824 \times 10^{-3}$	$4.815 \times 10^{-3}$
<i>a</i> <sub>2</sub>	$3.272 \times 10^{-3}$	$5.621 \times 10^{-3}$
k	1.1	0.701
$b_1$	-14.182	-7.181
$b_2$	2.298	0.951
λ	-2.912	-2.105

Расчетные зависимости энтальпии для графита и алмаза в сравнении с высокотемпературными данными из [29–31] показаны на рис. 4. Результаты моделирования термодинамического потенциала Гиббса при P = 0 и данные из [32] приведены на рис. 5 до значений температуры 3500 К. Достигнуто хорошее соответствие расчетных кривых по рассматриваемой модели с данными [32].

Для сравнения результатов моделирования значений энтропии использовались данные из [33]. Расчеты значения энтропии для графита и алмаза приведены на рис. 6.

В [10, 34, 35] приведены данные по ударноволновому нагружению для графита с различными значениями пористости. Пористость *m* определяется как отношение нормальной плотности монолитного вещества к начальной плотности образца. Построенная модель позволяет достоверно рассчитывать термодинамические параметры исходно пористых образцов графита в условиях ударного сжатия. Расчетные ударные адиабаты



**Рис. 2.** Теплоемкость графита в зависимости от температуры: сплошная линия – модельный расчет; экспериментальные данные: 1 - [24], 2 - [25], 3 - [26], 4 - [27], 5 - [28].



Рис. 3. Зависимость теплоемкости алмаза от температуры: сплошная линия – модельный расчет; экспериментальные данные: 1 – [24], 2 – [25]; 3 – расчет [28].



**Рис. 4.** Расчетные значения энтальпии углерода: сплошная линия – расчет для графита, пунктирная – для алмаза; экспериментальные данные: *1* – для алмаза [29], *2* – [30]; *3* – для графита [31].

и данные, полученные на основании эксперимента для пористого графита с m = 1.021, 1.211,2.24, показаны на рис. 7 в координатах "волновая и массовая скорости", на рис. 8 в координатах "давление-массовая скорость". Здесь показаны также расчеты по алмазу для той же начальной плотности, что и у образцов графита. Для наглядности расчеты и данные для m = 1.211, 2.24 приведены со сдвигом на 1 и 2 км/с соответственно. Результаты моделирования показывают, что авторская модель позволяет достоверно описывать данные экспериментов для графита до места излома ударной адиабаты, которое рассматривается как область начала перехода графита в фазу высокого давления. При более интенсивных нагрузках образцов экспериментальные точки приближаются к ударной адиабате алмаза той же начальной плотности, что и у образцов графита. Это может свидетельствовать о полном переходе графита в фазу высокого давления, которая соответствует алмазу.



**Рис. 5.** Термодинамический потенциал углерода: сплошная линия – расчет для графита, пунктирная – для алмаза; расчет [32]: *1* – графит, *2* – алмаз.



**Рис. 6.** Энтропия графита и алмаза в зависимости от температуры: сплошная линия – расчет для графита, пунктирная – для алмаза; расчет [33]: *1* – графит, *2* – алмаз.

Знание термодинамического потенциала графита и алмаза позволяет построить линию равновесия этих двух фаз углерода. Для построения использовались условия термодинамического равновесия, а также равенство значений давления и температур смежных фаз. На рис. 9а показана линия равновесия фаз углерода, приведенная в [29], и линия равновесия по авторской модели. Здесь же приведены зависимости температуры вдоль ударных адиабат графита от различных значений плотности. Отмечены точки, соответствующие изломам на ударных адиабатах на рис. 7 и 8, которые можно трактовать как начало фазового перехода графита в алмаз в ударной волне, когда точки с большими значениями давления уже не соответствуют ударной адиабате графита. Для образцов с начальной плотностью  $\rho_0 = 2.22$  г/см<sup>3</sup> и 1.87 на кривых для алмаза показаны точки, соответствующие значениям давления, когда экспериментальные данные приблизились к ударной адиабате алмаза,



Рис. 7. Ударные адиабаты углерода: I – расчет для графита,  $\rho_0 = 2.22$  г/см<sup>3</sup>; Ia – расчет для алмаза,  $\rho_0 = 2.22$  г/см<sup>3</sup>;  $2, 2a - \rho_0 = 1.87$  г/см<sup>3</sup>;  $3, 3a - \rho_0 = 1.01$  г/см<sup>3</sup>; эксперимент: 4 - [34], 5 - [35], 6 - [9], 7 - [10].



**Рис. 8.** Ударные адиабаты углерода: обозначения – см. рис 7.

что можно трактовать как полный переход графита в алмаз. Диапазон давлений между данными точками для каждого образца находится в области фазового перехода, описание которого возможно с использованием приведенных уравнений по методике [15], где в области фазового перехода термодинамические характеристики материалов определяются из предположения, что исследуемый материал в этой области представляет собой смесь фазы низкого давления и фазы высокого давления. Подобные модели с изменяющейся в ударной волне долей одной из фаз использовались в работах [4, 5]. Проведение таких расчетов является следующим этапом развития модели ТЕС2. Дополнительно на рис. 9а приведена зависимость из [2] начала фазового перехода в ударных волнах для графита.

Для сравнения полученных результатов моделирования с результатами других авторов на рис. 9б показаны данные по термодинамическому равновесию графит—алмаз из [36, 37], а также кривая из статьи [4].



**Рис. 9.** Фазовая диаграмма углерода: (а) – температура вдоль ударных адиабат: I - графит,  $\rho_0 = 2.22 \text{ г/см}^3$ ; Ia - алмаз,  $\rho_0 = 2.22 \text{ г/см}^3$ ;  $2, 2a - \rho_0 = 1.87 \text{ г/сm}^3$ ;  $3, 3a - \rho_0 = 1.01 \text{ г/сm}^3$ ; кружки – начало фазового перехода графит–алмаз, ромбы – окончание перехода; 4 -расчет равновесия графит–алмаз [29]; 5 -расчет по рассматриваемой модели; 6 -линия начала превращения метастабильного графита в алмаз [2]; (6): 7 -расчетная кривая термодинамического равновесия графит–алмаз [4], 8 - [36], 9 - [37].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе построены термодинамически согласованные малопараметрические уравнения состояния для углерода в виде графита и алмаза. Определены параметры уравнений, позволяющих достоверно описывать теплоемкость, энтальпию и энтропию углерода в двух модификациях. Построены ударные адиабаты графита и алмаза различной пористости. С помощью рассматриваемых уравнений состояния рассчитаны термодинамические параметры для графита и алмаза в широком диапазоне значений давления и пористости исследуемых образцов. При малом количестве параметров, определяемых по соответствию экспериментальным данным, получено достоверное описание ударно-волнового нагружения углерода. Результаты численного моделирования хорошо соответствуют данным, полученным на основании экспериментов, и не противоречат расчетам других авторов. Данная модель может быть полезной для расчетов термодинамических параметров материалов и гетерогенных смесей при высокоэнергетическом воздействии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Fortov V.* Thermodynamics and Equations of State for Matter: From Ideal Gas to Quark-Gluon Plasma. Singapore: World Sci. Publ., 2016. 568 p.
- Молодец А.М., Молодец М.А., Набатов С.С. Термодинамические потенциалы углерода // ФГВ. 2000. № 2. С. 88.
- 3. *Nellis W.J., Mitchell A.C., McMahan A.K.* Carbon at Pressures in the Range 0.1–1 TPa (10 Mbar) // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 2. P. 696.
- 4. Ломоносов И.В., Фортов В.Е., Фролова А.А., Хищенко К.В., Чарахчьян А.А., Шуршалов Л.В. Моделирование превращения графита в алмаз при динамическом сжатии в конической мишени // ТВТ. 2003. Т. 41. № 4. С. 515.
- 5. Чарахчьян А.А., Милявский В.В., Хищенко К.В. Применение моделей смеси для анализа ударно-волновых экспериментов с неполным фазовым превращением // ТВТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 254.
- 6. Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Бучнев Л.М., Дымов Б.К. Условия термодинамического равновесия алмаза с различными углеродными материалами // ТВТ. 1977. Т. 15. № 2. С. 316.
- 7. Канель Г.И., Безручко Г.С., Савиных А.С., Разоренов С.В., Милявский В.В., Хищенко К.В. Субмикросекундные полиморфные превращения при ударном сжатии графита // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 845.
- Bourasseau E., Pineau N., Maillet J.-B., Dubois V. Calculation of the Shock Temperature of Moderately Porous Graphites // Carbon. 2016. V. 103. P. 464.
- Трунин Р.Ф. Исследования экстремальных состояний конденсированных веществ методом ударных волн. Уравнения Гюгонио. Саров: РФЯЦ–ВНИИЭФ, 2006. 286 с.
- LASL Shock Hugoniot Data / Ed. Marsh S.P. Berkeley: Univ. of California Press, 1980. 658 p.
- Levashov P.R., Khishchenko K.V., Lomonosov I.V., Fortov V.E. Database on Shock-wave Experiments and Equations of State Available via Internet // AIP Conf. Proc. 2004. V. 706. P. 87.
- Maevskii K.K. Thermodynamic Parameters of Shock Wave Loading of Carbides with Various Stoichiometric Compositions // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2167. P. 020204.
- 13. Ломоносов И.В., Фортова С.В. Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
- 14. Кинеловский С.А., Маевский К.К. Моделирование ударно-волнового нагружения многокомпонентных материалов, включающих в свой состав висмут // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 716.
- 15. *Маевский К.К., Кинеловский С.А.* Термодинамические параметры смесей с нитридом кремния при ударно-волновом воздействии в представлениях равновесной модели // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 876.
- Maevskii K.K. Modelling of Polymorphic Phase Transitions under Shock Wave Loading // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2103. 020009.
- Маевский К.К., Кинеловский С.А. Численное моделирование термодинамических параметров высокопористой меди // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 8. С. 1158.

- Милявский В.В., Фортов В.Е., Фролова А.А., Хищенко К.В., Чарахчьян А.А., Шуршалов Л.В. Расчет ударного сжатия пористых сред в конических твердотельных мишенях с выходным отверстием // ЖВМиМФ. 2006. Т. 46. № 5. С. 913.
- Lynch R.W., Drickamer H.G. Effect of High Pressure on the Lattice Parameters of Diamond, Graphite, and Hexagonal Boron Nitride // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 181.
- Zhao Y.X., Spain I.L. X-ray Diffraction Data for Graphite to 20 GPa // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 2. P. 993.
- Hanfland M., Beister H., Syassen K. Graphite under Pressure: Equation of State and First-order Raman Modes // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12598.
- 22. *Erskine D.J., Nellis W.J.* Shock-induced Martensitic Transformation of Highly Oriented Graphite to Diamond // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 10. P. 4882.
- 23. *Khishchenko K.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V.* Multiphase Equation of State for Carbon over Wide Range of Temperatures and Pressures // Int. J. Thermophys. 2005. V. 26. № 2. P. 479.
- 24. Физические величины. Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- Таблицы физических величин / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. М.: НПО Информ ТЭИ, 1992. 184 с.
- Kelley K.K. Contributions to the Date on Theoretical Metallurgy. X. High-temperature Heat-content, Heat-capacity, and Entropy Data for Inorganic Compounds // U.S. Bur. Mines Bull., 1960. № 476. 241 р.
   *Туревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термо-
- Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. Кн. 1. М.: Наука, 1979. 440 с.
- Berman R., Simon F. On the Graphite–Diamond Equilibrium // Zeitschrift fur Electrochemie. 1955. Bd. 59. N
   № 5. S. 333.
- Bridgman P.W. The Compression of 39 Substances to 100,000 kg/cm // Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci. 1948. V. 76. № 3. P. 55.
- 31. Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Дмитриев И.А., Кутейников А.Ф., Костиков В.И. Экспериментальное исследование энтальпии квазимонокристалла графита и стеклоуглерода в интервале температур 300–3800 К // ТВТ. 1987. Т. 25. № 6. С. 1120.
- 32. Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Бучнев Л.М., Дымов Б.К. Условия термодинамического равновесия алмаза с различными углеродными материалами // ТВТ. 1977. Т. 15. № 2. С. 316.
- Шмидт Э. Введение в техническую термодинамику. М.: Энергия, 1965. 391 с.
- 34. *Gust W.H.* Phase Transition and Shock-compression Parameters to 120 GPa for Three Types of Graphite and for Amorphous Carbon // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. № 6. P. 4744.
- Павловский М.Н., Дракин В.П. К вопросу о металлической фазе углерода // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. № 5. С. 169.
- 36. Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M., Wentorf R.H.Jr. Diamond-graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 2. P. 383.
- 37. *Kennedy C.S., Kennedy G.C.* The Equilibrium Boundary between Graphite and Diamond // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. № 14. P. 2467.

УДК 621.438

# АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ЦИКЛА БЕСКОМПРЕССОРНОЙ ПАРОГАЗОВОЙ УСТАНОВКИ

© 2021 г. М. В. Синкевич<sup>1</sup>, Э. Р. Рамазанов<sup>1, 2</sup>, Ю. А. Борисов<sup>1, 3, \*</sup>, О. С. Попель<sup>1</sup>, А. А. Косой<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия <sup>3</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия \*E-mail: boricovyu@gmail.com Поступила в редакцию 26.03.2020 г. После доработки 04.08.2020 г. Принята к публикации 14.10.2020 г.

Разработана математическая модель теплофикационной бескомпрессорной парогазовой установки с широким диапазоном независимого регулирования тепловой и электрической нагрузок и удалением из цикла углекислого газа, образовавшегося в результате сгорания топлива, в жидкой фазе. Проведены расчеты для анализа взаимного влияния основных параметров тепловой схемы на характеристики цикла. Показано, что в бескомпрессорном цикле может быть достигнут коэффициент полезного действия по отпуску электроэнергии, близкий к значениям лучших технологий для парогазовых установок. При этом бескомпрессорная установка наряду с электроэнергией может производить и полезное тепло. Совместное производство электроэнергии и тепла обеспечивает возможность достижения коэффициента использования топлива, отнесенного к высшей теплотворной способности топлива, превышающего 90%.

DOI: 10.31857/S0040364421040190

## **ВВЕДЕНИЕ**

Технологии производства электрической энергии и тепла постоянно совершенствуются. Коэффициент полезного действия (КПД) лучших парогазовых установок (ПГУ) уже превышает 60% [1]. Но с учетом того, какое место занимает энергетика в жизнедеятельности человечества, требования к энергетическим установкам постоянно растут. Стремление к повышению тепловой экономичности производства энергии в последнее время активно дополняется требованиями экологического плана. Первостепенное внимание уделяется воздействию энергетических установок на окружающую среду (особенно выбросам углекислого газа). Ведется поиск новых циклов и схем, позволяющих сократить выбросы в атмосферу образовавшегося в результате сгорания топлива углекислого газа [2-6]. Среди предлагаемых и реализуемых циклов и схем большой интерес представляет цикл бескомпрессорной парогазовой установки (БКПГУ) [7-10]. В этом цикле все компоненты рабочего тела (топливо, кислород, балластирующие продукты сгорания - CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) в исходном состоянии находятся в жидкой фазе. Их давление повышается насосным оборудованием. Оценочные расчеты показали, что этот цикл по электрической эффективности вполне конкурентоспособен по сравнению с другими предлагаемыми установками, такими как [6], и становится особенно привлекательным, когда установка ориентирована на совместное производство электрической энергии и тепла [7]. При этом CO<sub>2</sub> выводится из цикла в жидкой фазе, что безусловно облегчает дальнейшие операции с ним.

Следует отметить, что анализу и оптимизации термодинамических параметров в большей части работ, посвященных циклам с кислородным сжиганием топлива, к которым относится предлагаемая БКПГУ, уделено мало внимания. Как правило, дается описание схемных решений, приводятся выбранные параметры и соответствующие им показатели экономичности без какой-либо оптимизации. Сказанное в полной мере относится и к БКПГУ. В [5] параметры выбраны на основе приближенных оценок и показана конкурентоспособность предлагаемой энергоустановки. Для оптимизации параметров таких энергетических установок необходимо разработать инструмент для поиска оптимальных решений и выполнить с его помощью системные исследования взаимосвязей между термодинамическими параметрами. В представленной работе описан такой математический аппарат для поиска оптимальных значений основных термодинамических параметров БКПГУ. К наиболее значимым параметрам можно отнести степень расширения рабочего тела в парогазовой турбине, начальные давление и температуру цикла (на входе в парогазовую турбину), соотношение углекислотной и водяной долей в рабочем теле цикла. Решаемая оптимизационная задача многокритериальная. К числу основных критериев относятся: КПД установки по отпуску электроэнергии, коэффициент использования тепла топлива (КИТТ), соотношение полезных тепловой и электрической мощностей, достижимый температурный уровень полезного тепла.

Проектирование новой установки и даже существенная модернизация серийных установок начинаются с оптимизации термодинамических параметров. Опыт создания традиционных газотурбинных и парогазовых установок показывает, что один из важнейших параметров – степень повышения (или понижения) давления рабочего тела. Этот параметр имеет выраженное оптимальное значение. На величину оптимального значения оказывает сильное влияние множество факторов: вид термодинамического цикла, начальная температура цикла, эффективность отдельных процессов. Подходы к поиску оптимальных параметров в традиционных ПГУ вполне актуальны и для БКПГУ. Только в последнем случае необходимо учитывать большее количество влияющих факторов. Для БКПГУ одним из важнейших параметров является соотношение компонентов рабочего тела (соотношение подаваемых в камеру сгорания  $CO_2$  и  $H_2O$ ).

На данной стадии разработки говорить о полном комплексе оптимальных параметров БКПГУ преждевременно. На оптимальное соотношение параметров влияют конкретные проектные решения, но определение взаимозависимости и коэффициентов влияния параметров на показатели эффективности установки является важной задачей на самых ранних стадиях создания новой техники.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Для проведения исследований разработана математическая модель энергетической установки, работающей по схеме бескомпрессорного цикла. Моделируемая установка работает следующим образом: насосное оборудование повышает давление компонентов рабочего тела, находящихся в исходном состоянии в жидкой фазе, до величин, необходимых для подачи в камеру сгорания. После насосного оборудования жидкие компоненты под высоким давлением направляются в теплообменное оборудование. Холод жидких кислорода и метана используется для конденсации части углекислоты в конденсаторе СО<sub>2</sub>. Недогрев O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> до температуры конденсации СО<sub>2</sub> в модели учитывается коэффициентами эффективности соответствующих секций конденсатора СО<sub>2</sub>. После конденсатора СО<sub>2</sub> кислород и метан вместе с СО2 в сверхкритическом состоянии подаются в водяные подогреватели. Для подогрева используется вода, нагретая в контактном конденсаторе низкого давления. В свою очередь греющая вода подогревателей  $O_2$  и CH<sub>4</sub> охлаждается до температуры, близкой к температуре конденсации CO<sub>2</sub>, и используется для охлаждения отработавшего рабочего тела и конденсации остатков водяного пара во второй секции контактного конденсатора низкого давления. Недогрев или недоохлаждение до теоретически возможных температур учитываются соответствующими коэффициентами эффективности подогревателей.

После подогревателей кислород и метан подаются через трубопроводную систему с запорной и регулирующей арматурой в зону горения камеры сгорания. Подогретый водой СО<sub>2</sub> подается во вторую секцию рекуператора, где рекуперируется тепло рабочего тела, оставшееся после первой секции. В первую секцию рекуператора подается вода из насоса питательной воды со сверхкритическим давлением. Первая и вторая секции рекуператора представлены степенями рекуперации первой и второй секций рекуператора и коэффициентами восстановления полного давления каждого из теплоносителей в обеих секциях. После секций рекуператора нагретые продуктами сгорания в сверхкритическом состоянии Н<sub>2</sub>О и СО2 через запорно-регулирующую арматуру подаются в различные зоны камеры сгорания. Общее количество H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> регулируется таким образом, чтобы температура рабочего тела на входе в турбину имела заданную величину. На рис. 1 приведена расчетная схема с указанием расчетных сечений.

На данной стадии исследований выбран относительно невысокий уровень детализации расчета, но вполне достаточный для решения поставленных задач. Все крупные компоненты установки рассматриваются как "черные ящики", работа которых описывается интегральными уравнениями и набором коэффициентов, определяющих эффективность моделируемого элемента. Все моделируемые компоненты можно разбить на несколько групп. К первой группе можно отнести турбомашины (турбины, компрессоры). Компоненты этой группы описываются уравнением адиабатического сжатия/расширения, а в качестве коэффициента, определяющего эффективность, принимается адиабатический КПД процесса η<sub>ал</sub>. Во вторую группу отнесено теплообменное оборудование. Моделируется теплообменное оборудование как неконтактного, так и контактного типа, когда теплоносители находятся в разных фазовых состояниях и тепло передается прямым контактом между теплоносителями. Особенность такого теплообменного оборудования заключается в том, что одновременно с передачей тепла происходит еще и массообмен. Эти компоненты описываются уравнениями сохранения энергии и массы. Эффективность теплообменного оборудования определяется тремя коэффициентами: тепловой эффективностью Θ, коэффициентом гидравлического сопротивления по горячему теплоносителю V<sub>г</sub> и коэффициентом гидравлического сопротивления по холодному теплоносителю V<sub>v</sub>.

Большая группа компонентов влияет на работу установки только посредством сопротивления движению рабочего тела и учитывается в общей модели коэффициентом восстановления полного давления. В эту группу входят газоходы, трубопроводы, арматура, форсунки и др. Еще одна группа – насосное оборудование (устройства, повышающие давление несжимаемой жидкости). Теоретически необходимая мощность насоса равна произведению объемного расхода перекачиваемой жидкости на разницу давлений между входом и выходом из насоса. Эффективность повышения давления учитывается КПД насоса.

Более подробно следует остановиться только на двух компонентах: устройстве получения жидкого кислорода — воздухоразделительной установке (ВРУ) и устройстве ожижения СО<sub>2</sub>. Несмотря на то что это довольно сложные объекты, в настоящем исследовании они рассматриваются "черными ящиками". Обусловлено это тем, что не была поставлена цель поиска путей повышения эффективности производства жидкого кислорода или повышения эффективности ожижения СО<sub>2</sub>.

Для получения жидкого кислорода в количествах, требующихся для обеспечения работы энергетической установки, наиболее приемлемой технологией является технология криогенной ректификации. Энергия, потребляемая ВРУ, расходуется главным образом на производство холода. Для определения расхода энергии на производство холода можно использовать следующую зависимость:

$$Q_{\Im} = (1 / \eta) Q_{\rm x} (T_{\rm r} - T_{\rm x}) / T_{\rm x}, \tag{1}$$

где  $Q_{\ni}$  — расход энергии,  $Q_x$  — требуемое количество холода;  $T_r$  — температура горячего источника (в данном случае окружающей среды);  $T_x$  — требуемая температура холода;  $\eta$  — коэффициент, учитывающий разницу между реальным процессом получения холода и идеальным циклом Карно.

Если учесть, что требуемое количество холода пропорционально требуемому количеству жидкого кислорода, то с учетом (1) мощность ВРУ  $N_{\text{ВРУ}}$  можно определить следующей зависимостью:

$$N_{\rm BPY} = E_{\rm BPY} G_{\rm O_2} (T_{\rm r} - T_{\rm x}) / T_{\rm x},$$
 (2)

где  $G_{O_2}$  — требуемый расход кислорода;  $E_{BPY}$  — коэффициент, учитывающий эффективность производства жидкого кислорода.

Температура, необходимая для разделения воздуха, — это температура, при которой разделяемый воздух ожижают. В различных установках



Рис. 1. Расчетная схема: 1 – камера сгорания, 2 – турбина, 3 – компрессор CO<sub>2</sub>, 4 – рекуператор CO<sub>2</sub>, 5 – рекуператор H<sub>2</sub>O, 6 – контактный конденсатор низкого давления, 7 – контактный конденсатор высокого давления, 8 – подогреватель СО<sub>2</sub>, 9 – подогреватель кислорода, 10 – подогреватель топлива, 11 – утилизатор холода кислорода, 12 – утилизатор холода топлива. 13 – подогреватель сетевой волы. 14 – насос питательной воды, 15 – насос CO<sub>2</sub>, 16 – насос для кислорода, 17 – насос для топлива, 18 – насос внутреннего циркуляционного контура низкого давления, 19 – насос внутреннего циркуляционного контура высокого давления, 20 – насос для сетевой воды. 21-ВРУ, 22-устройство ожижения СО2, 23-холодильная установка устройства ожижения CO<sub>2</sub>; 24 трубопроводы и арматура H<sub>2</sub>O, 25 – трубопроводы и арматура О<sub>2</sub>, 26 – трубопроводы и арматура СО<sub>2</sub>, 27 – трубопроводы и арматура CH<sub>4</sub>, 28 – трубопроводы и арматура продуктов сгорания.

она может незначительно изменятся, но в данном исследовании может быть принята равной 100 К. Коэффициент, учитывающий эффективность производства жидкого кислорода, принимается исходя из достигнутых уровней эффективности современных ВРУ. Еще в середине второй половины прошлого века на производство 1 кг кислорода затрачивалось 0.4 кВт ч электроэнергии [3, 11]. Для современных энергетических установок рассматривают уровень 900 кДж/кг [5] или 0.25 кВт ч/кг.

Процесс ожижения  $CO_2$  в своей основе также имеет холодильный цикл. Только в этом случае требуемая температура — это температура ожижения  $CO_2$ . А мощность, затрачиваемая на ожижение  $N_{\rm KCO_2}$ , может быть выражена по аналогии с (2):

$$N_{\rm KCO_2} = E_{\rm KCO_2} G_{\rm CO_2} (T_{\rm r} - T_x) / T_x,$$

где  $G_{\rm CO_2}$  — расход CO<sub>2</sub>;  $E_{\rm KCO_2}$  — коэффициент, учитывающий эффективность холодильной установки.

В табл. 1 приведены коэффициенты, определяющие эффективность моделируемых компонентов БКПГУ.

Соотношение расходов  $H_2O$  и  $CO_2$  варьировалось в широком диапазоне с целью поиска оптимальной величины. Продукты сгорания, разбавленные  $H_2O$  и  $CO_2$  до заданной температуры, по-

2021

Таблица 1	1. X	аракте	ристики	моделиру	уемых	компон	нентов
-----------	------	--------	---------	----------	-------	--------	--------

Наименование компонентов	Величина, характеризующая эффективность				
Турбомашины	$\eta_{a \beta}$				
Турбина		0.9			
Компрессор CO <sub>2</sub>		0.85			
Теплообменное оборудование	Θ	$v_r$	V <sub>x</sub>		
Рекуператор СО <sub>2</sub>	0.9	0.97	0.95		
Рекуператор H <sub>2</sub> O	0.9	0.97	0.95		
Контактный конденсатор низкого давления, первая секция	0.95	0.97	0.9		
Контактный конденсатор низкого давления, вторая секция	0.95	0.97	0.9		
Контактный конденсатор высокого давления	0.95	0.97	0.9		
Подогреватель СО <sub>2</sub>	0.9	0.95	0.95		
Подогреватель кислорода	0.9	0.95	0.95		
Подогреватель топлива	0.9	0.95	0.95		
Утилизатор холода кислорода	0.95	0.95	0.95		
Утилизатор холода топлива	0.95	0.95	0.95		
Подогреватель сетевой воды	0.95	0.95	0.95		
Трубопроводы и арматура	Коэффи	циент восстан	ювления		
	пс	лного давлен	ия		
Трубопроводы и арматура CO <sub>2</sub>		0.95			
Форсунки СО <sub>2</sub>		0.9			
Трубопроводы и арматура H <sub>2</sub> O		0.95			
Форсунки H <sub>2</sub> O		0.9			
Трубопроводы и арматура кислорода		0.95			
Форсунки кислорода		0.9			
Трубопроводы и арматура топлива		0.95			
Форсунки топлива		0.9			
Насосное оборудование	Коэффици	ент полезног	о действия		
Насос питательной воды	0.8				
Hacoc CO <sub>2</sub>	0.8				
Насос кислорода	0.8				
Насос топлива	0.8				
Насос внутреннего циркуляционного контура низкого давления	0.8				
Насос внутреннего циркуляционного контура высокого давления	0.8				
Насос сетевой воды		0.8			
Комплексы	I	0.00			
Энергозатраты на производство кислорода, кДж/кг		900			
Коэффициент эффективности холодильной машины ожижителя СО2		0.65			

даются на вход турбины, где, расширяясь, совершают работу. Все потери в турбине, в том числе и от охлаждения деталей проточной части, учитываются адиабатическим КПД турбины. Давление на выходе из турбины также варьировалось в широком диапазоне с целью поиска оптимальной степени повышения давления в цикле.

Для определения термодинамических свойств рабочего тела стандартные табличные значения свойств чистых компонент (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) были переведены в электронные таблицы с процедурой интерполяции. В процессе повышения

давления участвуют чистые компоненты. После горения в камере сгорания рабочее тело представляет собой смесь газов. Предполагается, что это механическая смесь отдельных газов, не вступающих между собой ни в какие химические реакции, которая подчиняется закону Дальтона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве основных показателей энергетической установки выбраны КПД по отпуску электроэнергии, КИТТ, соотношение отпуска тепла и



**Рис. 2.** Зависимость КПД по отпуску электроэнергии от степени понижения давления в турбине и соотношения расходов CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

электрической энергии и максимальная температура, с которой может отпускаться тепло.

Зависимости основных показателей энергетической установки при температуре на входе в турбину 1373 К и давлении на входе 20 МПа от степени понижения давления в турбине и соотношения расходов  $G_{CO,}/G_{H,O}$  показаны на рис. 2–6.

Необходимо отметить, что приведенные значения КПД и КИТТ отнесены к высшей теплотворной способности топлива. У природного газа высшая теплотворная способность приблизительно на 11% больше низшей теплотворной способности. Это необходимо учитывать при сравнительном анализе с установками, у которых эти показатели отнесены к низшей теплотворной способности.

Кроме степени понижения давления в турбине и соотношения расходов  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$ , на показатели энергетической установки будут влиять и другие параметры. На рис. 7, 8 показано влияние давления рабочего тела на входе в турбину на показатели тепловой экономичности. На рис. 9 представлено влияние температуры рабочего тела на входе в турбину на КПД по отпуску электроэнергии.

На рис. 10 в качестве примера показана зависимость КПД по отпуску электроэнергии от температуры рабочего тела на входе в турбину при постоянных значениях степени понижения давления в турбине  $\pi_{\rm T} = 30$  и соотношении расходов  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O} = 10$ . Увеличение температуры рабочего тела на входе в турбину на 100 К повышает КПД по отпуску электроэнергии на 5.5–6.5 отн. %.

## АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ

При относительно умеренной температуре рабочего тела перед турбиной (1373 К) цикл БКПГУ дает возможность достичь высоких показателей тепловой экономичности. В широкой области изменения степени понижения давления в турбине и соотношения расходов  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H,O}$  КПД по от-





**Рис. 3.** Зависимость КИТТ от степени понижения давления в турбине и соотношения расходов  $CO_2/H_2O$ .



**Рис. 4.** Зависимость соотношения отпуска тепла и электрической энергии от степени понижения давления в турбине и соотношения расходов CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

пуску электроэнергии превышает 40%, а наибольшее значение достигает 46.5% (рис. 2). При этом обеспечивается возможность генерировать тепло. Почти во всем диапазоне, за исключением небольшой области очень больших степеней расширения в турбине и  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$ , температура отбора из цикла тепла может превышать 373 К. Как результат, эта температура может удовлетворить наиболее жесткие графики отпуска тепла в очень широком диапазоне параметров (рис. 5).

Если энергетическая установка ориентирована на совместное производство электроэнергии и тепла, что характерно для отечественной энерге-



**Рис. 5.** Зависимость максимальной температуры теплоносителя от степени понижения давления в турбине и соотношения расходов CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

тики, то цикл БКПГУ обеспечивает высокие значения КИТТ. Во всем исследованном диапазоне расчетное значение КИТТ превышает 70%, а при малых отношениях  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  превышает 95% (рис. 3).

На показатели, характеризующие тепловую экономичность, соотношение расходов  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  оказывает разнонаправленное влияние (рис. 2, 3). Большим значениям  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  соответствуют большие значения КПД и меньшие значения КИТТ. Это говорит о том, что оптимальное значение  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  будет зависеть от назначения проектируемой установки и от будущей эксплуатационной модели. Если проектируемая установка будет ориентирована только на генерацию электроэнергии, то можно рассматривать вариант, когда в рабочем теле не будет водяного пара, за исключением того, который образовывается при сгорании топлива. Тогда цикл БКПГУ будет приближаться к циклу Аллама [6], достигая в сравнимых условиях близких значений КПД. Если цель – совместное производство электроэнергии и тепла, то оптимальное значение  $G_{
m CO_2}/G_{
m H_2O}$  будет тем меньше, чем больше отношение тепловой мошности к электрической. При этом также большое значение будет иметь требуемая температура теплоносителя. С уменьшением  $G_{
m CO_2}/G_{
m H_{2O}}$  растет температура, с которой тепло может быть выдано в теплосеть (рис. 5). Если рассматривать в качестве основного потребителя тепла отопление, то необходимо учитывать сезонный график потребления тепла, когда в отдельные холодные дни потребление тепла может в разы превышать среднегодовые значения. Если в конструкцию энергетической установки заложить возможность независимого регулирования подачи воды и углекислого газа так, чтобы можно было изменять режим работы энергетической установки за счет изменения  $G_{\rm CO_2}/G_{
m H,O}$ , то можно будет изменять отношение генерируемых тепловой и электрической мощностей в требуемом соотношении (рис. 4). При этом большим тепловым мощностям будет соответствовать большая температура теплоносителя (рис. 5), что демонстрируют сложившиеся графики тепловой нагрузки.

Зависимость КПД от степени понижения давления в турбине так же, как и в традиционных ГТУ, имеет экстремум. Положение этого экстремума зависит от отношения  $G_{CO_2}/G_{H_2O}$ . При  $G_{CO_2}/G_{H_2O} = 10$  максимальный КПД достигается при степени понижения давления в турбине около 20 (рис. 2). При уменьшении  $G_{CO_2}/G_{H_2O}$  степень понижения давления в турбине, при которой достигается максимальное значение КПД, растет. В очень широком диапазоне зависимость КПД от степени понижения давления в турбине пологая, поэтому при выборе оптимального значения, кроме КПД, целесообразно учитывать ряд других



**Рис. 6.** Зависимость температуры рабочего тела на выходе из турбины от степени понижения давления в турбине и соотношения расходов CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

факторов. Следует принимать во внимание, что с увеличением степени понижения давления в турбине требуется больше ступеней. При этом турбина усложняется и становится дороже. С другой стороны, чем меньше степень понижения давления в турбине, тем выше температура рабочего тела на выходе из турбины (рис. 6). С учетом того, что сразу после турбины рабочее тело направляется в теплообменные аппараты, для этих теплообменных аппаратов потребуются очень дорогие материалы. Очевидно, что оптимальное значение степени понижения давления в турбине будет компромиссом, учитывающим конкретные конструктивные решения.

При изменении давления рабочего тела на входе в турбину с 20 до 25 МПа КПД и КИТТ изменяются очень незначительно (рис. 7, 8). Это говорит о том, что для термодинамического цикла важно не абсолютное давление, а степень повышения/понижения давления. Поэтому при выборе оптимального давления на входе в турбину целесообразно руководствоваться не критериями тепловой экономичности, а технологичностью и металлоемкостью энергетической установки. С повышением давления будет расти плотность рабочего тела и, соответственно, будут уменьшаться



**Рис. 7.** Сопоставление зависимостей КПД по отпуску электроэнергии от степени понижения давления в турбине и  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  при разных давлениях рабочего тела на входе в турбину: 1 - 20 МПа, 2 - 25.




**Рис. 8.** Сопоставление зависимостей КИТТ от степени понижения давления в турбине и  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  при разных давлениях рабочего тела на входе в турбину: 1-20 МПа, 2-25.

размеры проточной части. С другой стороны, высокое давление влечет за собой большие силовые факторы, действующие на элементы конструкции. Эти силовые факторы приводят к увеличению несущих сечений, особенно толщин стенок корпусов. В результате оптимальное давление на входе в турбину будет зависеть от конкретных конструкторских решений. Поэтому выбирать давление на входе в турбину целесообразно на стадии эскизного проекта энергетической установки.

При повышении температуры рабочего тела на входе в турбину с 1373 до 1473 К наблюдается существенный рост КПД (рис. 9). Как в любом термодинамическом цикле, температура горячего источника или температура рабочего тела на входе в турбину является одним из основных параметров, определяющих КПД цикла. При постоянных степени понижения давления и отношении  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  увеличение температуры рабочего тела на входе в турбину на 100 К повышает КПД по отпуску электроэнергии на 5.5–6.5% (рис. 10). Это говорит о том, что, так же как в традиционных газотурбинных установках, развитие БКПГУ будет неразрывно связано с поиском путей повы-



**Рис. 10.** Зависимость КПД по отпуску электроэнергии от температуры рабочего тела на входе в турбину при значениях степени понижения давления в турбине 30 и  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O} = 10$ .

шения температуры рабочего тела на входе в турбину. В проведенном исследовании в качестве базовой температуры рабочего тела на входе в турбину принята достаточно умеренная величина (1373 K). В современных газовых турбинах уже освоен температурный уровень в 1600 K. Безусловно сразу рассчитывать на такой уровень в турбинах с новым рабочим телом и уровнем давления на входе 20 МПа не приходится. Но и в проектах турбин с очень близким по составу и давлению рабочим телом уже рассматриваются температуры на 50–100 K выше [4, 12].

Структура потребления энергии на собственные нужды зависит от отношения  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$ (рис. 11). Чем больше отношение  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$ , тем больше энергии тратится на ожижение CO<sub>2</sub>. Так, при  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O} = 1$  на ожижение CO<sub>2</sub> тратится чуть более 7%, а при  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O} = 10$  – до 18% от произ-



**Рис. 11.** Структура потребления энергии на собственные нужды при степени понижения давления в турбине 30 и  $G_{CO_2}/G_{H,O} = 1$  (1), 10 (2).



**Рис. 9.** Сопоставление зависимостей КПД по отпуску электроэнергии от степени понижения давления в турбине и  $G_{CO_2}/G_{H_2O}$  при разных температурах рабочего тела на входе в турбину: 1 - 1373 К, 2 - 1473.

веденной турбиной энергии. Доля энергии, расходуемая на производство жидкого кислорода, изменяется в меньших пределах и составляет 12.5% при  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O} = 1$  и около 9% при  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O} = 10$ . Расход энергии на привод различных насосов незначителен и в сумме не превышает 4%. В целом в конкретных проектах будет необходима оптимизация потребления энергии на собственные нужды, но больших резервов повышения тепловой экономичности в этой части ожидать не приходится.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана расчетная программа, и выполнены комплексные расчеты бескомпрессорной парогазовой установки, обеспечивающей выработку электроэнергии и тепла в широком диапазоне их сочетаний при практически полном улавливании CO<sub>2</sub> в жидком виде.

Показано, что рассмотренный цикл БКПГУ позволяет достичь весьма высоких показателей тепловой экономичности. Даже при относительно умеренной температуре рабочего тела перед турбиной (1373 К) КПД по отпуску электроэнергии может достигать 46.5%, а КИТТ – 95% (отнесенные к высшей теплотворной способности топлива).

Давление рабочего тела на входе в турбину не оказывает существенного влияния на показатели тепловой экономичности, поскольку для цикла важно не абсолютное давление, а степень повышения/понижения давления. В то же время при равных размерах проточной части турбины мощность пропорциональна давлению. Потому, повышая давление, можно уменьшить удельную металлоемкость энергетической установки.

Как и для любого термодинамического цикла, температура рабочего тела на входе в турбину (температура горячего источника) для БКПГУ является важнейшим фактором, влияющим на КПД цикла. При повышении температуры газа перед турбиной на 100 К при прочих равных условиях КПД по отпуску электроэнергии повышается на 5.5—6.5 отн. %.

Степень понижения давления и соотношение расходов  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  оказывают определяющее влияние на все рассматриваемые показатели. Соотношение расходов  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$  по-разному влияет на КПД и КИТТ. Наибольшие КПД по отпуску электроэнергии достигаются при наибольших отношениях расходов  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$ , тогда как наибольшие значения КИТТ достигаются при минимальных  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$ . При проектировании БКПГУ целесообразно закладывать в конструкцию возможность независимого регулирования подачи CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в камеру сгорания, что позволит независимо регулировать производство электрической энергии и тепла с высокими значениями КИТТ.

Зависимость КПД по отпуску электроэнергии от степени понижения давления имеет экстремум при высоких значениях  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$ . Величины степени понижения давления, соответствующие максимальным значениям КПД по отпуску электроэнергии, зависят от  $G_{\rm CO_2}/G_{\rm H_2O}$ . При увеличении этого отношения степень понижения давления, соответствующая максимальному КПД, уменьшается и при самом большом отношении находится в пределах 15–25. При самых малых отношениях степень понижения давления, соответствующая максимальному КПД, и находится выше исследованной области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00558).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ольховский Г.Г.* Парогазовые установки: вчера, сегодня, завтра (обзор) // Теплоэнергетика. 2016. № 7. С. 38.
- 2. Anderson R., Viteri F., Hollis R. et al. Oxy-Fuel Gas Turbine, Gas Generator and Reheat Combustor Technology Development and Demonstration // Turbo Expo Proc. 2010. V. 3. № GT2010-23001. P. 733.
- 3. *Jericha H., Göttlich E.* Conceptual Design for an Industrial Prototype Graz Cycle Power Plant // Turbo Expo Proc. 2002. V. 2. № GT2002-30118. P. 413.
- Allam R.J., Palmer M.R., Brown G.W. et al. High Efficiency and Low Cost of Electricity Generation from Fossil Fuels While Eliminating Atmospheric Emissions, Including Carbon Dioxide // Energy Proc. 2013. V. 37. P. 1135.
- Sanz W., Jericha H., Luckel F. et al. A Further Step Towards a Graz Cycle Power Plant for CO2 Capture // Turbo Expo Proc. 2005. V. 5. № GT2005-68456. P. 181.
- 6. Allam R.J., Martin S., Forrest B.A. et al. Demonstration of the Allam Cycle: An Update on the Development Status of a High Efficiency Supercritical Carbon Dioxide Power Process Employing Full Carbon Capture // Energy Proc. 2017. № 114. P. 5948.
- Kosoi A.S., Zeigarnik Yu.A., Popel O.S. et al. The Conceptual Process Arrangement of a Steam–Gas Power Plant with Fully Capturing Carbon Dioxide from Combustion Products // Therm. Eng. 2018. V. 65. № 9. P. 597.
- Sinkevich M.V., Borisov Yu.A., Kosoy A.A. et al. Analysis of the Working Conditions of the Recuperative and Heat Recovery Systems of a Compressor-Less Combined Cycle Gas Turbine // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2141. P. 030066.
- Косой А.С., Попель О.С., Синкевич М.В. Способ и установка для выработки механической и тепловой энергии. Патент РФ № 2651918. Б.И. № 12. 2018.
- Косой А.С., Косой А.А., Синкевич М.В., Антипов Ю.А. Способ и установка для выработки механической и тепловой энергии. Патент РФ № 2665794. 2018.
- Архаров А.М., Беляков В.П., Микулин Е.И. и др. Криогенные системы. Учеб. для вузов по курсу "Криогенная техника". М.: Машиностроение, 1987. 536 с.
- Rogalev A.N., Rogalev N.D., Kindra V.O., Grigoriev E.Y., Makhmutov B.A. The Flow Path Characteristics Analysis for Supercritical Carbon Dioxide Gas Turbines // E3S Web of Conferences. 2019. V. 124. 01006. https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912401006

# —— ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА ————

УДК 532.529

# О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГРАВИТАЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ КАПЕЛЬ НА МОДЕЛЬ С ПОЛУСФЕРИЧЕСКИМ ТОРЦЕМ

© 2021 г. А. Ю. Вараксин<sup>1, 2,</sup> \*, Н. В. Васильев<sup>1, 2</sup>, С. Н. Вавилов<sup>1</sup>, К. А. Ходаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

\**E-mail: varaksin\_a@mail.ru* Поступила в редакцию 25.11.2020 г. После доработки 15.05.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

В работе предпринята попытка экспериментального изучения некоторых эффектов, наблюдаемых при гравитационном осаждении капель на модель с полусферическим торцем. Путем покадрового анализа видеозаписей проанализированы особенности взаимодействия капель с поверхностью модели. Получены данные по скоростям и размерам как мелких (вторичные капли), так и крупных (осколки) капель в случае высокой (близкой к динамической температуре Лейденфроста) температуры модели. Выявлен эффект образования капель, имеющих околонулевые скорости вблизи поверхности модели, в результате коагуляции и обмена импульсом падающих и отраженных капель. Получены данные по снижению коэффициента восстановления скорости с ростом инерционности капель в случае их взаимодействия с криволинейными поверхностями. Обнаружен эффект несовпадения точек касания и отскока (отрыва) капель от поверхности, усиливающийся с ростом размера капель.

DOI: 10.31857/S0040364421050203

### введение

Газокапельные методы охлаждения различных поверхностей находят применение во многих отраслях промышленности [1–3]. Проблема защиты различных летательных аппаратов, движущихся в дождевой атмосфере, также предполагает исследования газокапельных потоков [4–6]. Присутствие капель в потоке может приводить к значительному (порой многократному) увеличению тепловых потоков, а также к эрозионному износу обтекаемой поверхности. Этим обусловлен интерес многочисленных групп исследователей к изучению взаимодействия движущихся капель с высокотемпературными твердыми стенками.

Для математического моделирования газокапельных потоков необходим учет многочисленных физических процессов, информация о каждом из которых влияет на достоверность модели. Помимо собственно изучения тепло- и массообмена поверхности с газокапельным потоком большое значение приобретает изучение отдельных единичных процессов и актов. Среди таких процессов можно выделить акт столкновения отдельной капли и стенки, столкновение падающих и отраженных капель, конфигурацию растекающейся капли и многое другое.

Имеется значительное количество исследований, в которых авторы изучали особенности падения, как правило, одиночных капель на горизонтальную поверхность в большом диапазоне изменения определяющих параметров (см. [7–12]). Влияние угла наклона поверхности на столкновение капли с поверхностью исследовано, например, в [13]. Особенности процесса столкновения двух следующих друг за другом капель со стенкой изучены в работе [14].

Одним из важнейших факторов, определяющих процесс осаждения капель, является нагрев поверхности, температура которой может быть ниже либо выше температуры Лейденфроста. Данная температура разделяет режимы между переходным и пленочным режимами кипения капли, лежащей на поверхности. При температуре поверхности, равной температуре Лейденфроста, между каплей и стенкой начинает образовываться тонкая прослойка пара, препятствующая осаждению капли на поверхность. Величина данной температуры определялась многими исследователями на протяжении десятилетий [15].

Все осложняется в случае капель, падающих на нагретую поверхность с некоторой скоростью. Наличие импульса у капли увеличивает температуру Лейденфроста. Так называемая динамическая температура Лейденфроста, превышающая соответствующую статическую температуру, была предложена в работе [16] и является минимальной температурой стенки, при которой формирующийся паровой слой заставляет падающую каплю отскакивать, не разбиваясь [17]. Экспериментально показано, что динамическая температура Лейденфроста превышает температуру кипения жидких топлив на 90–120°С, а для воды на 180–210°С [18]. В [13] исследовано влияние скорости удара и наклона стенки на динамическую температуру Лейденфроста, показано снижение данной характеристики с увеличением скорости падения и уменьшением угла удара.

Существует большое количество работ, где изучены различные аспекты столкновения капель между собой (см. обзор [19]). Необходимо отметить, что процесс столкновения капель определяется такими безразмерными критериями, как числа Вебера We, Рейнольдса Re, построенные по относительной скорости и диаметру мелкой капли, и Онезорге Oh =  $\sqrt{We}/Re$ . Помимо указанных критериев, на процесс столкновения двух капель оказывает влияние отношение их диаметров и прицельный параметр. В [20, 21] в зависимости от конкретных значений определяющих параметров (число Вебера, прицельный параметр и др.) найдены области существования различных режимов межкапельных столкновений: отскок, слияние (коагуляция), слияние с последующим "растягиваюшим" и "возвратным" разделениями.

Целью настоящей работы является анализ некоторых особенностей гравитационного осаждения водяных капель на нагретую модель с полусферическим торцем.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследования проводились на простой экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1.

В качестве модели использовался медный цилиндр *1* диаметром 20 мм и длиной 82 мм с передней кромкой в форме полусферы. Модель погружалась на 60 мм в нагреватель *2* для разогрева. Мощность нагрева регулировалась с помощью автотрансформатора (модель АОСН-8-220-82-УХЛ4) и не превышала 300 Вт.

Температура поверхности модели варьировалась в диапазоне 150—305°С. Предполагалось (согласно данным [18]), что для верхней границы указанного



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 - модель, 2 - нагреватель с теплоизоляцией, <math>3 - генератор капель, 4 - скоростная видеокамера, 5 - тепловизор, 6 - подсветка.

температурного диапазона температура поверхности будет приближаться к динамической температуре Лейденфроста (280–310°С).

Капли дистиллированной воды диаметрами  $d_d = 0.4-2.8$  мм создавались с помощью специального генератора капель *3*, расположенного на расстоянии 95 мм от критической точки модели.

Для удаления окислов меди и прочих загрязнений поверхности модели перед проведением каждого эксперимента медная полусфера шлифовалась. В результате шлифования поверхность модели соответствовала шестому классу точности. Краевой угол смачивания поверхности измерялся методом одиночной капли и был равен приблизительно 60°.

Видеосъемка процесса взаимодействия капель с поверхностью нагретой медной полусферы осуществлялась с использованием высокоскоростной камеры 4 (модель Photron Fastcam SA4) с частотой кадров 5 кГц и экспозицией 20 мкс.

Измерения температуры модели производились с помощью тепловизора 5 (модель Satir E8) и дублировались хромель-копелевой термопарой. Для улучшения качества видеосъемки использовалась подсветка 6.

# ВОЗМОЖНОСТИ СКОРОСТНОЙ ВИДЕОСЪЕМКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Визуализация особенностей взаимодействия капель с поверхностью тела осуществлялась путем видеосъемки. Покадровый анализ видеозаписей позволяет получать обширную информацию о следующих основных кинематических, геометрических и временных параметрах, определяющих процесс взаимодействия капель с поверхностью модели: 1) скорости движения падающих капель; 2) скорости движения отраженных капель; 3) скорости распыла мелких вторичных капель; 4) скорости разлета осколков (крупные капли); 5) диаметре падающих капель; 6) деформа-(изменении размера) капли при шии ee взаимодействии с поверхностью тела; 7) деформации отраженных капель; 8) диаметре мелких вторичных капель; 9) диаметре осколков (крупные капли); 10) времени взаимодействия капель со стенкой; 11) периоде осцилляции отраженных капель и др.

Деформация и дробление капель. В отличие от случая осаждения твердых частиц, когда их разрушение начинается при выполнении определенных условий (относительно высокие скорости, низкая прочность материала частиц и др.), при осаждении капель столкновения их между собой и с поверхностью модели, как правило, сопровождаются процессами деформации и дробления.

На рис. 2 и 3 представлены выборочные кадры видеосъемки взаимодействия крупных ка-

716

пель ( $d_d = 2.8$  мм) с поверхностью модели при различных температурах последней.

В случае низкой температуры модели ( $T_W = 175^{\circ}$ С) процесс взаимодействия "капля—поверхность модели" состоит из следующих этапов: движение капли к модели (рис. 2а), касание ее поверхности (рис. 2б), деформирование (растекание) капли (рис. 2в, 2г), собирание капли (рис. 2д, 2е), отрыв капли от поверхности (рис. 2ж), движение капли от модели (рис. 2з).

При растекании капли ее кинетическая энергия переходит в потенциальную энергию поверхностного натяжения. Данный процесс заканчивается, когда диаметр "расплющенной" капли принимает максимальное значение (рис. 2г). Для условий настоящих экспериментов он равнялся  $d_{\text{max}} = 8.5$  мм. С этого момента начинается процесс собирания капли под действием сил поверхностного натяжения.

Можно сделать вывод о том, что собирание капли на приведенных кадрах видеозаписи (рис. 2) свидетельствует в пользу того, что в данном случае температура поверхности ( $T_W = 175^{\circ}$ С) не достигала динамической температуры Лейденфроста.

В случае высокой ( $T_W = 305^{\circ}$ С) температуры модели (рис. 3) процесс взаимодействия "капля—поверхность модели" проистекает совершенно иным образом и состоит из следующих этапов: движение капли к модели (рис. 3а), касание ее поверхности (рис. 3б), деформирование капли (рис. 3в), начало фрагментации капли и распыла мелких вторичных капель (рис. 3г, 3д), распыл мелких вторичных капель и формирование крупных осколков (рис. 3е, 3ж), отскок осколков от поверхности (рис. 33).

Рост температуры поверхности приводит к тому, что при деформировании капли и ее утончении начинается процесс интенсивного вскипания, приводящий к формированию и распылу мелких вторичных капель — брызг.

Сделаем вывод о том, что интенсивный процесс "разбивания" капли на приведенных кадрах видеозаписи (рис. 3) свидетельствует в пользу того, что в данном случае температура поверхности ( $T_W = 305^{\circ}$ С) близка к динамической температуре Лейденфроста.

Для большей наглядности на рис. 4 приведен выборочный кадр видеозаписи (рис. 3), где области распыла вторичных капель и образования крупных брызг показаны в увеличенном масштабе. Отсчет времени соответствует отсчету времени рис. 3.

При увеличении размера выборочных кадров видеозаписи удалось произвести некоторые оценки размера и скорости вторичных капель. Было выявлено, что их движение осуществляется по нормали к поверхности модели, а диаметр и скорость лежат в



**Рис. 2.** Иллюстрация процесса отскока капли при падении на модель с полусферическим торцем ( $d_d = 2.8$  мм,  $V_d = 1.37$  м/с, We = 72,  $T_W = 175^{\circ}$ C): (a) –  $\tau = 0$  мс, (б) – 2, (в) – 3, (г) – 7.6, (д) – 9.8, (е) – 12.4, (ж) – 15.6, (з) – 22.8.



Рис. 3. Иллюстрация процесса дробления капли при падении на модель с полусферическим торцем ( $d_d$  = 2.8 мм,  $V_d$  = 1.37 м/с, We = 72,  $T_W$  = 305°C): (a) –  $\tau$  = 0 мс, (б) – 2, (в) – 3.2, (г) – 5, (д) – 6.6, (е) – 9, (ж) – 11, (з) – 15.

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

диапазонах  $d_{ds} = 0.05 - 0.2$  мм и  $V_{ds} = 2 - 2.5$  м/с соответственно.

Описанный выше процесс формирования и распыла мелких вторичных капель нарушает существующие приповерхностные межмолекулярные связи и делает невозможным процесс собирания капли как единого целого, что приводит к ее дроблению на осколки (крупные капли). Эксперименты показали, что движение осколков осуществляется практически вдоль поверхности модели, а диаметр и скорость лежат в диапазонах  $d_{dl} = 0.4 - 1.0$  мм и  $V_{dl} = 0.3 - 0.5$  м/с соответственно.

Коагуляция капель. В отличие от случая твердых частиц при осаждении капель рост вероятности межкапельных столкновений будет начинаться при относительно небольших концентрациях и может приводить как к деформации поверхности капель, так и к их слиянию (коагуляции).

Проведенные эксперименты выявили два основных физических механизма, оказывающих влияние на процесс столкновения капель вблизи поверхности модели:

 процесс деформации капли при столкновении с моделью увеличивает как время ее нахождения на поверхности, так и "эффективный" размер вследствие растекания, что способствует росту сечения (ядра) столкновений при прочих равных условиях;

2) при близком к центральному (малый прицельный параметр) столкновению между падающими и отраженными каплями, имеющими схожие размеры и скорости, происходит их коагуляция. В результате образуется "суммарная" капля с очень малой (близкой к нулю) скоростью. Это приводит к росту сечения столкновений, так как суммарная капля находится в течение длительного времени (практически левитирует) вблизи поверхности модели и является своеобразной мишенью как для падающих, так и для отраженных капель.

Наглядной иллюстрацией последнего из упомянутых факторов может служить рис. 5, где приведены выборочные кадры видеозаписи процесса столкновения падающей и отраженной капель.

Весь процесс слияния падающей и отраженной капель можно разбить на несколько этапов: движение обеих капель к модели (рис. 5а), касание первой (ставшей впоследствии отраженной) каплей поверхности и ее деформирование (рис. 56–5г), столкновение падающей и отраженной капель и их коагуляция (рис. 5д), столкновение суммарной капли с поверхностью и ее отскок (рис. 5е, 5ж), движение суммарной капли от модели (рис. 53).

Собирание первой и суммарной капель на приведенных кадрах видеозаписи (рис. 5) свидетельствует в пользу того, что в данном случае температура поверхности ( $T_W = 295^{\circ}$ С) не достигала динамической температуры Лейденфроста.

Несколько слов о количественных характеристиках. Диаметры первой (находящейся ближе к модели) и второй из показанных на рис. 5а капель равны  $d_{d1} = 0.45$  и  $d_{d2} = 0.55$  мм соответственно. Обе капли имеют одинаковую начальную скорость, т.е.  $V_{d1} = V_{d2} = 1.44$  м/с.

Необходимо отметить, что первая капля теряет свой импульс в процессе столкновения с поверхностью и ее скорость становится уже существенно меньше при столкновении со второй каплей. Вследствие этого она тормозит вторую каплю не так сильно как могла бы. В процессе коагуляции первой и второй капель образуется суммарная капля диаметром  $d_{d\Sigma} = 0.63$  мм (рис. 5е, 5ж), также



Рис. 4. Иллюстрация процессов распыла мелких вторичных капель и образования крупных осколков при падении крупной капли на модель с полусферическим торцем ( $d_d = 2.8$  мм,  $V_d = 1.37$  м/с, We = 72,  $T_W = 305^{\circ}$ С,  $\tau = 8.4$  мс): I – поверхность модели, 2 – область распыла мелких вторичных капель, 3 – область формирования крупных осколков (брызг).



**Рис. 5.** Иллюстрация процесса коагуляции падающей и отраженной капель ( $T_W = 295^{\circ}$ C): (a) –  $\tau = 0$  мс, (б) – 1, (в) – 1.2, (г) – 1.6, (д) – 1.8, (е) – 2.4, (ж) – 3.8, (з) – 12.6.

взаимодействующая с моделью и передающая ей свой импульс. Измеренная скорость движения суммарной капли от модели  $V_{d\Sigma} \approx 0.2 \text{ м/c}$  (рис. 53).

Коэффициент восстановления скорости. Коэффициент восстановления скорости является параметром, определяющим передачу импульса и энергии от частицы (или капли) к телу. Из этого следует, что коэффициент восстановления скорости характеризует интенсивность всех видов воздействий (силовое, тепловое, эрозионное), сопровождающих обтекание тел двухфазными потоками. Покадровый анализ видеосъемки позволяет осуществлять наблюдение за движением отдельных капель при их падении на тело, деформировании и последующем отскоке.

Известно, что основными параметрами, определяющими величину коэффициента восстановления скорости, являются угол удара частицы о поверхность, ее скорость, а также физико-механические свойства материала частицы и тела [22].

Также известно, что соударение твердых частиц с поверхностью представляет собой сложный физический процесс, сопровождающийся деформацией поверхности частицы и стенки, а также выделением тепла. Обычный диапазон [23] определяемых эмпирическим путем коэффициентов восстановления нормальной скорости для жесткой стенки (из металла) лежит в области  $k_n = 0.7-0.8$  (материал частиц – стекло), а в случае "мягкой" стенки имеет меньшее значение  $k_n = 0.5$ . Это снижение происходит вследствие больших величин упругих деформаций материала стенки и, как следствие, большей потери импульса частиц.

В случае движения капель все усложняется. Даже в случае, когда капля восстанавливает свою форму после соударения, коэффициент восстановления скорости существенно меньше из-за увеличения потери импульса по причине большой длительности взаимодействия капель с поверхностью. Настоящие эксперименты показали, что коэффициент восстановления скорости падал с ростом размера капель. Так, для капель с  $d_d = 0.4-0.65$  мм при длительности их взаимодействия  $\tau_w = 0.8-1.4$  мс он равнялся  $k_n = 0.35-0.5$ . Для самых крупных (из использованных в экспериментах) капель  $d_d = 2.8$  мм время взаимодействия с поверхностью увеличивалось до  $\tau_w = 12-13$  мс при снижении коэффициента восстановления скорости до  $k_n = 0.15-0.2$ .

Важной особенностью поведения капель является несовпадение точки касания поверхности модели при падении капли и точки отрыва при ее отскоке. Вероятно, отмеченная особенность оказывает влияние на величину коэффициента восстановления скорости.

Наглядной иллюстрацией сказанного могут служить рис. 6 и 7, где приведены выборочные кадры видеозаписи процесса отскока относительно мелкой и крупной капель соответственно. В случае относительно мелкой частицы процесс взаимодействия капли с поверхностью можно разбить на такие этапы: движение капли к модели (рис. 6а), касание ее поверхности (рис. 6б), растекание капли (рис. 6в, 6г), собирание капли (рис. 6д, 6е), отрыв капли от поверхности (рис. 6ж), движение капли от модели (рис. 6з).

Сравнивая рис. 66 и 6ж, можно сделать вывод о том, что точка касания каплей поверхности модели и точка отскока отстоят друг от друга на некоторое расстояние (для условий данных экспериментов оно равно 2 мм).

Собирание капель после ее растекания на приведенных кадрах видеозаписи (рис. 6) свидетельствует в пользу того, что в данном случае температура поверхности ( $T_W = 235^{\circ}$ С) не достигала динамической температуры Лейденфроста.

В случае отскока крупной капли (рис. 7) процесс проистекает отличным образом. Взаимодействие крупной капли с поверхностью также можно разбить на несколько этапов: движение капли к модели (рис. 7а), касание ее поверхности (рис. 7б), растекание капли (рис. 7в–7д), стекание капли, сопровождающееся ее вскипанием (рис. 7е, 7ж), отрыв и движение капли от модели (рис. 7з).

Отсутствие режима пленочного кипения капли на приведенных кадрах видеозаписи (рис. 7) свидетельствует в пользу того, что в данном случае темпе-



Рис. 6. Иллюстрация процесса отскока относительно мелкой капли при падении на модель с полусферическим торцем ( $d_d = 0.73$  мм,  $V_d = 1.28$  м/с, We = 16,  $T_W = 235^{\circ}$ C): (a) –  $\tau = 0$  мс, (б) – 0.6, (в) – 1, (г) – 1.6, (д) – 2, (е) – 3, (ж) – 3.4, (3) – 3.6.

2021



**Рис.** 7. Иллюстрация процесса отскока крупной капли при падении на модель с полусферическим торцем ( $d_d = 2.5$  мм,  $V_d = 1.37$  м/с, We = 64,  $T_W = 235^{\circ}$ C): (a) –  $\tau = 0$  мс, (б) – 6, (в) – 6.6, (г) – 7.8, (д) – 8.8, (е) – 10.2, (ж) – 13, (з) – 17.4.

ратура поверхности (*T<sub>W</sub>* = 235°C) не достигала динамической температуры Лейденфроста.

По-видимому, имеются две основные причины описанного механизма взаимодействия. Вопервых, с ростом размера капли время взаимодействия ее с поверхностью модели увеличивается. Сказанное приводит к тому, что процесс собирания капли сопровождается ее вскипанием (рис. 7ж). Вовторых, с увеличением размера капли усиливается эффект от силы тяжести, оказывающей значительное влияние на процесс ее взаимодействия со стенкой и приводящей к тому, что отскок капли сменяется ее стеканием с поверхности модели. Упомянутые причины приводят к тому, что точки касания и отскока в случае крупных капель отстоят друг от друга на значительно большее расстояние (для условий данных экспериментов оно равно 7-8 мм).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность детального анализа геометрических, кинематических и временны́х характеристик столкновительных процессов, сопровождающих гравитационное осаждение капель на модель с полусферическим торцем, с использованием скоростной видеосъемки.

Получены данные по скоростям и размерам как мелких (вторичные капли), так и крупных (осколки) капель в случае высокой (близкой к динамической температуре Лейденфроста) температуры модели. Для малых прицельных параметров получены данные, касающиеся столкновений падающих и отраженных капель. Показано, что в результате взаимодействия таких капель вследствие коагуляции и обмена импульсом образуется "суммарная" капля, имеющая околонулевую скорость и практически левитирующая вблизи модели. Образование указанной капли приводит к росту сечения столкновений, так как она является своеобразной мишенью как для падающих, так и для отраженных капель.

Получены данные о влиянии размеров капель на коэффициент восстановления скорости при их взаимодействии с криволинейной поверхностью. Эксперименты выявили снижение коэффициента восстановления скорости с ростом инерционности капель из-за большей потери импульса вследствие более длительного взаимодействия с поверхностью.

Выявлен эффект несовпадения точек касания и отскока капель при их взаимодействии с криволинейной поверхностью модели. Обнаружено, что с ростом размера капли усиливается влияние силы тяжести, что приводит к смене отскока капли на ее стекание. Указанный эффект способствует увеличению времени взаимодействия капли с моделью и расстояния между точками касания и отрыва от поверхности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00551).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Терехов В.И., Пахомов М.А.* Тепломассоперенос и гидродинамика в газокапельных потоках. Новосибирск: НГТУ, 2008. 284 с.
- Пахомов М.А., Терехов В.И. Структура течения и турбулентный тепломассоперенос в лобовой точке импактной импульсной газокапельной струи // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 588.
- 3. Пахомов М.А., Терехов В.И. Распределение концентрации частиц в газокапельном ограниченном закрученном потоке. Эйлеров и лагранжев подходы // ТВТ. 2020. Т. 58. № 6. С. 896.
- Михатулин Д.С., Полежаев Ю.В., Ревизников Д.Л. Теплообмен и разрушение тел в сверхзвуковом гетерогенном потоке. М.: ЯНУС-К, 2007. 392 с.
- Михатулин Д.С., Полежаев Ю.В., Ревизников Д.Л. Тепломассообмен, термохимическое и термоэрозионное разрушение тепловой защиты. М.: Янус-К, 2011. 520 с.
- 6. Вараксин А.Ю. Двухфазный пограничный слой с твердыми частицами // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 789.
- Ko Y.S., Chung S.H. An Experiment on the Breakup of Impinging Droplets on a Hot Surface // Exp. Fluids. 1996. V. 21. P. 118.
- Bernardin J.D., Stebbins C.J., Mudawar I. Mapping of Impact and Heat Transfer Regimes of Water Drops Impinging on a Polished Surface // Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40. P. 247.
- 9. *Гуликов А.В., Берлин И.И., Карпышев А.В.* Модель соударения капли жидкости с высокотемпературной твердой поверхностью // ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 921.
- Castanet G., Lienart T., Lemoine F. Dynamics and Temperature of Droplets Impacting onto a Heated Wall // Int. J. Heat Mass Transfer. 2009. V. 52. P. 670.
- Khavari M., Sun C., Lohsec D., Tran T. Fingering Patterns During Droplet Impact on Heated Surfaces // Soft Matter. 2015. V. 11. P. 3298.

- Liang G., Mudawar I. Review of Drop Impact on Heated Walls // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 106. P. 103.
- 13. Celata G.P., Cumo M., Mariani A., Zummo G. Visualization of the Impact of Water Drops on a Hot Surface: Effect of Drop Velocity and Surface Inclination // Heat Mass Transfer. 2006. V. 42. P. 885.
- Fujimoto H., Ito S., Takezaki I. Experimental Study of Successive Collision of Two Water Droplets with a Solid // Exp. Fluids. 2002. V. 33. P. 500.
- Bernardin J.D., Mudawar I. The Leidenfrost Point: Experimental Study and Assessment of Existing Models // Trans. ASME. 1999. V. 121. P. 894.
- 16. *Rein M.* Drop-Surface Interactions. Vienna: Springer, 2002.
- Tran T., Staat H.J.J., Prosperetty A., Sun S., Lohse D. Drop Impact on Superheated Surfaces // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. 036101.
- Xiong T.Y., Yuen M.C. Evaporation of a Liquid Droplet on a Hot Plate // Int. J. Heat Mass Transfer. 1991. V. 34. P. 1881.
- 19. Вараксин А.Ю. Столкновения частиц и капель в турбулентных двухфазных потоках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 588.
- Oian J., Law C.K. Regimes of Coalescence and Separation in Droplet Collision // J. Fluid Mech. 1997. V. 331. P. 59.
- 21. *Pasternak L., Sommerfeld M.* Experimental Investigation of Size Effects in Colliding Droplets // ILASS-Europe 2017. Proc. 28th Conf. on Liquid Atomization and Spray Systems. Valencia, Spain, 2017. 4781.
- Лашков В.А. Коэффициенты восстановления скорости при ударе твердых частиц газовзвеси о поверхность тела. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб.: СПбГУ, 2012. 379 с.
- Sommerfeld M., Huber N. Experimental Analysis and Modelling of Particle-Wall Collisions // Int. J. Multiphase Flow. 1999. V. 25. P. 1457.

УДК 532.526.3

# ТЕПЛООБМЕННИК "ТРУБА В ТРУБЕ" С ДИФФУЗОРНЫМИ КАНАЛАМИ

© 2021 г. В. Г. Лущик<sup>1,</sup> \*, М. С. Макарова<sup>1,</sup> \*\*, А. И. Решмин<sup>1,</sup> \*\*\*

<sup>1</sup>Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: vgl\_41@mail.ru \*\*E-mail: makarova@imec.msu.ru \*\*\*E-mail: alexreshmin@rambler.ru Поступила в редакцию 28.10.2020 г. После доработки 22.02.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

Выполнено численное моделирование теплообмена в теплообменниках "труба в трубе" с диффузорными каналами с малыми углами расширения при использовании трехпараметрической дифференциальной модели турбулентности, дополненной уравнением переноса для турбулентного потока тепла. Показано, что за счет интенсификации теплообмена в теплообменниках с диффузорными каналами количество переданного тепла от "горячего" теплоносителя к "холодному" возрастает по сравнению с теплообменниками с каналами постоянного сечения.

DOI: 10.31857/S0040364421050136

### введение

Теплообменники "труба в трубе" — одни из самых простых и часто используемых в химической, пищевой, газовой промышленности в широком диапазоне температур и давлений. Как отмечено в [1], "...они часто используются для небольших мощностей, при которых нет необходимости применять оребренные трубы (например, при использовании в качестве теплоносителя воды). В этом случае применяются гладкие трубы...". Тем не менее для повышения эффективности теплообменников данного типа за счет увеличения теплоотдачи зачастую также используются оребренные трубы [1].

Обзору и анализу разнообразных способов повышения эффективности теплообмена посвящена обширная литература (см., например, монографии [2, 3] и обзоры [4, 5]).

В недавней работе [6] представлен обзор работ по различным методам улучшения теплоотдачи в теплообменниках "труба в трубе". Как показано в [6], в настоящее время исследуются такие методы, как шероховатость поверхности [7], различные вставки (ребра, спирали и т.п.) в каналы [8], добавки в теплоносители [9], а также внешние колебания или электромагнитное поле [10]. Все эти методы повышают теплоотдачу, но при этом растут потери давления на прокачку теплоносителя. Так, в работе [11] за счет вставки винтовых тросов во внутреннюю трубу число Нуссельта увеличилось в 2.6 раза по сравнению с незагроможденной трубой, но коэффициент трения вырос при этом примерно в 2.7 раза. Следует отметить предложенный в работах А.А. Гухмана и В.К. Мигая [2] способ интенсификации теплообмена с использованием поверхностей, образующих систему диффузор—конфузор и создающих в потоке неоднородности давления. Углы расширения диффузоров при этом выбираются из условия получения потока с нестационарными отрывными вихревыми зонами, которые интенсифицируют теплообмен.

В предыдущей работе авторов [12], посвященной численному моделированию теплообмена в пластинчатых теплообменниках с диффузорными каналами, показано, что использование диффузорных каналов позволяет интенсифицировать теплообмен, в результате чего количество переданного тепла от "горячего" теплоносителя к "холодному" возрастает по сравнению с теплообменниками с каналами постоянного сечения.

В [13–15] показано, что интенсификация теплообмена может быть реализована в диффузоре практически без роста коэффициента трения. В [16] экспериментально подтверждено сильное влияние расширения в безотрывном диффузоре с малым углом расширения на режим течения, а измеренные профили скорости и напряжений Рейнольдса хорошо согласуются с результатами расчетов, выполненными с использованием трехпараметрической дифференциальной модели турбулентности [17].

Следует отметить, что модель турбулентности [17] прошла всестороннюю проверку в широком классе задач пограничного слоя, результаты которой представлены в обзорах [18, 19]. Проведенные расчеты течения в кольцевых, плос-



**Рис.** 1. Расчетная схема элементов противоточного теплообменника "труба в трубе" с диффузорными каналами (а) и с каналами постоянного сечения (б).

ких и круглых каналах при различных числах Рейнольдса перехода к турбулентности в пограничном слое при большом уровне внешних возмущений, пограничных слоев с вдувом и отсосом, а также при положительном и отрицательном градиентах давления во всех случаях показали удовлетворительное согласование результатов расчетов и экспериментов. Таким образом, проведенное в [18, 19] тестирование модели турбулентности [17] и подтвержденные экспериментом результаты расчета характеристик течения в диффузоре [16] дают основание для использования данной модели в настоящей работе и являются обоснованием достоверности полученных результатов расчета.

В [14, 15] с использованием трехпараметрической дифференциальной модели турбулентности [17], обобщенной на течение с теплообменом [20] и дополненной уравнением переноса для турбулентного потока тепла [21], численно исследованы течение и теплообмен в плоских безотрывных диффузорах с различной степенью расширения для ряда значений чисел Рейнольдса и Прандтля. Сравнение характеристик течения и теплообмена проводилось с соответствующими характеристиками для течения в канале постоянного сечения при одинаковых числах Рейнольдса.

Установлено, что перестройка течения и появляющийся в диффузоре положительный градиент давления приводят к более интенсивной турбулизации течения. Подтверждением этого являются изменение энергии турбулентности, которая существенно возрастает в диффузоре, что приводит к интенсификации теплообмена.

Целью настоящей работы является рассмотрение возможности интенсификации теплообмена в теплообменниках "труба в трубе". Предлагаемое использование в этих теплообменниках, как и в пластинчатых теплообменниках [12], диффузорных каналов с гладкой поверхностью, обеспечивающей минимальные гидравлические потери,

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

позволит обеспечить интенсификацию теплообмена практически без роста коэффициента трения. Это характеризует принципиальное отличие рассмотренного способа интенсификации теплообмена от других известных способов, где увеличение теплоотдачи достигается ценой значительного роста гидравлических потерь.

# ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Расчетная схема задачи (рис. 1) аналогична схеме для пластинчатого теплообменника. приведенной в [12]. Рассмотрен элемент противоточного теплообменника с двумя соосными диффузорами длиной l и срединными (на длине l/2) радиусами  $r_{01}$ и  $r_{02}$  (рис. 1а) с линейным по длине профилем общей конической теплопередающей стенки. Внешняя цилиндрическая стенка теплообменника полагалась теплоизолированной. С одной стороны теплообменника диффузорному участку предшествовали участки постоянного сечения длиной  $l_1$  с теплоизолированными стенками. С другой стороны теплообменника за диффузорным участком следовали участки постоянного сечения длиной  $l_2$ также с теплоизолированными стенками. Радиусы входного и выходного сечений внутреннего канала теплообменника  $r_1$  и  $r_2$  определяются длиной l и углом расширения диффузора β:

$$r_1 = r_{01} - \frac{l}{2} \operatorname{tg} \frac{\beta}{2}, \quad r_2 = r_{01} + \frac{l}{2} \operatorname{tg} \frac{\beta}{2}$$

Число Рейнольдса в каждом канале Re =  $\rho U d_h / \eta$  $(\rho - плотность теплоносителя, U - среднерасход$ ная скорость,  $d_h$  – гидравлический диаметр,  $\eta$  – динамическая вязкость). В плоском диффузоре Re почти постоянно по длине канала и меняется только вследствие температурной зависимости η. В круглом коническом канале Re по длине обратно пропорционально диаметру. В круглом кольцевом канале с коническими стенками Re меняется по длине канала обратно пропорционально сумме внутреннего и внешнего диаметров канала. Теплообменник противоточный, и вследствие постоянства внешнего диаметра оба канала являются расширяющимися. При этом в центральном канале диаметр увеличивается и Re по течению падает, а в периферийном канале сумма внутреннего и внешнего диаметров уменьшается и Re по течению растет. В расчетах величина чисел Рейнольдса в обоих каналах задавалась для серединных значений параметров теплоносителей. В такой постановке сравнение характеристик диффузорного теплообменника и теплообменника с прямыми трубами проводится наиболее наглядно.

Для сравнения рассматривается также элемент противоточного теплообменника с двумя соосными каналами постоянного сечения радиусами  $r_{10}$  и  $r_{20}$  соответственно (рис. 16). Длины каналов соответствуют приведенным на рис. 1а, а площадь поверхности теплообмена остается при этом неизменной.

Для решения задачи использовались уравнения неразрывности, движения и энергии, описывающие течение в круглом диффузоре в приближении узкого канала при числе Maxa M ≪ 1:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\rho v) = 0,$$
  

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{dp}{dx} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\left(\eta\frac{\partial u}{\partial r} + \rho\tau\right)\right], \quad (1)$$
  

$$c_{p}\left(\rho u\frac{\partial T}{\partial x} + \rho v\frac{\partial T}{\partial r}\right) = u\frac{dp}{dx} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial r} + \rho q_{T}\right)\right].$$

Здесь *х* – осевая координата, отсчитываемая от входа в теплообменник; *r* – радиальная координата, отсчитываемая от геометрической оси канала; *u* и *v* – компоненты скорости вдоль осей *x* и *r* соответственно; *p* – давление;  $\rho \tau = -\rho \langle u' v' \rangle$  – турбулентное трение;  $\rho q_r = -\rho c_p \langle v' T' \rangle$  – турбулентный поток тепла;  $\rho$  – плотность;  $\eta$  – динамическая вязкость;  $c_p$  – изобарная теплоемкость;  $\lambda$  – теплопроводность.

Для вычисления величин  $\tau$  и  $q_T$  использована трехпараметрическая модель турбулентности [17], обобщенная на течение с теплообменом [20], в которой уравнения переноса записываются для энергии турбулентности  $E = 0.5 \sum \langle u_i'^2 \rangle$ , величины напряжения сдвига  $\tau = -\langle u'v' \rangle$  и предложенного А.Н. Колмогоровым параметра  $\omega = E/L^2$ (L – поперечный интегральный масштаб турбулентности), а также уравнение переноса для  $q_T = -c_P \langle v'T' \rangle$  [15]:  $\rho u \frac{\partial E}{\partial x} + \rho v \frac{\partial E}{\partial r} = -(c\rho \sqrt{E}L + c_1\eta) \frac{E}{L^2} + \rho \tau \frac{\partial u}{\partial r} +$  $+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_E \frac{\partial E}{\partial r}), \rho u \frac{\partial \tau}{\partial x} + \rho v \frac{\partial \tau}{\partial r} = -(3c\rho \sqrt{E}L + c_1)$ 

$$+9c_{1}\eta)\frac{\tau}{L^{2}}+c_{2}\rho E\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rD_{\tau}\frac{\partial \tau}{\partial r}\right)-D_{\tau}\frac{\tau}{r^{2}},$$

$$\rho u\frac{\partial \omega}{\partial x}+\rho v\frac{\partial \omega}{\partial r}=-(2c\rho\sqrt{E}L+1.4c_{1}\eta f_{\omega})\frac{\omega}{L^{2}}+$$

$$+\left[\frac{\tau}{E}-2c_{3}\mathrm{sign}\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)\right]\rho\omega\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rD_{\omega}\frac{\partial \omega}{\partial r}\right),$$

$$\frac{\partial a_{r}}{\partial r}=\frac{\partial a_{r}}{\partial r}$$
(2)

$$\rho u \frac{\partial q_r}{\partial x} + \rho v \frac{\partial q_r}{\partial r} = -\left[3c\rho\sqrt{E}L + 9c_1\eta f(\Pr)\right]\frac{q_r}{L^2} + \frac{1}{2}\partial\left(-\frac{1}{2$$

$$+ c_4 c_p \rho E \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_q \frac{T}{\partial y} \right) - D_q \frac{T}{r^2},$$
  

$$D_{\varphi} = a_{\varphi} \sqrt{E}L + \alpha_{\varphi} \eta \ (\varphi = E, \tau, \omega, q_T),$$
  

$$L = \sqrt{E/\omega}, \quad f_{\omega} = 1 - \frac{1}{2c_1} \left( \frac{L}{E} \frac{\partial E}{\partial r} \right)^2,$$
  

$$f(\Pr) = \frac{1 + c_5}{2} \frac{\sqrt{\Pr} + 1/\sqrt{\Pr}}{1 + c_5 \sqrt{\Pr}}.$$

Значения констант [17, 20, 21]:

 $c = 0.3, c_1 = 5\pi/4, c_2 = 0.2, c_3 = 0.04, c_4 = 0.235, c_5 = 0.25, a_E = a_{\omega} = 0.06, a_{\tau} = a_{q_T} = 3a_E = 0.18, \alpha_E = \alpha_{\tau} = 1; \alpha_{\omega} = 1.4, \alpha_{q_T} = f(\Pr).$ 

Граничные условия на входе в канал:

$$p = p_1, \ u = U_1, \ T = T_1, \ E = E_1, 
\tau = 0, \ \omega = \omega_1, \ q_T = 0.$$
(3)

Граничные условия на теплопередающей стенке, разделяющей потоки:

$$u = v = 0, \quad E = \frac{\partial \omega}{\partial r} = \tau = q_{\tau} = 0,$$
  
$$T_{wh} = T_{wc} = T_{w}, \quad -\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r}\right)_{wh} = -\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r}\right)_{wc} = q_{w}.$$
 (4)

На теплоизолированных стенках каналов:

$$u = v = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad E = \frac{\partial \omega}{\partial r} = \tau = q_{\tau} = 0.$$
 (5)

Отметим, что температура и тепловой поток в (4) на теплопередающей стенке должны быть непрерывными.

Индексы w, c и h в граничных условиях и далее относятся соответственно к условиям на стенке и к холодному и горячему потокам, а 1 и 2 — к входным и выходным каналам.

В качестве граничных условий на входе (3) использовались постоянные по сечению профили скорости, температуры и характеристик турбулентности. Интенсивность турбулентности в обоих потоках на входе принималась равной  $e_1 = \sqrt{E_1}/U = 0.04$ . Масштаб турбулентности  $L_1$ в потоке принимался достаточно большим, чтобы вырождение турбулентности на расчетной длине входного участка было незначительным.

Таким образом, система уравнений (1), (2) с граничными условиями (3)–(5) позволяет решить задачу и найти распределения как средних, так и турбулентных характеристик течения и теплообмена.

Теплообменник противоточный, поэтому одновременное совместное решение уравнений в приближении узкого канала невозможно. Решение, как и в [12], находилось итерационным методом. Последовательно решались приведенные выше уравнения гидродинамики и теплообмена для горячего и холодного каналов. При этом в горячем канале для уравнения теплопроводности в качестве граничного условия на теплообменной стенке задается значение температуры, полученное из расчета для холодного канала. При решении уравнений в холодном канале на теплообменной стенке задается тепловой поток, полученный из расчета очередной итерации в горячем канале. Теплообменная стенка принята бесконечно тонкой, что позволяет не учитывать термическое

сопротивление стенки, зависящее от материала и толщины стенки, и при этом температура и тепловой поток на обеих сторонах стенки считаются одинаковыми. По этой же причине тепловой поток вдоль стенки внутри нее считаем нулевым.

Для обеспечения сходимости метода при переходе к каждой последующей итерации новых граничных значений для температуры и теплового потока рассчитывались из предыдущей и последующей итераций с использованием коэффициентов релаксации. Начальное распределение температуры теплообменной стенки задавалось в виде линейной функции. Окончание итерационного процесса определялось заданием точности достижения средних температур на выходах горячего и холодного каналов.

Отметим, что использование приближения узкого канала позволяет достаточно адекватно эксперименту описать течение на начальном участке цилиндрической трубы, в частности немонотонное изменение скорости и характеристик турбулентности по длине [18]. Это позволяет надеяться, что приближение узкого канала окажется, как и в [12], столь же продуктивным и при расчете течения и теплообмена в теплообменнике "труба в трубе".

# РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для теплообменников как с диффузорными, так и с прямыми каналами в расчетах были приняты следующие геометрические размеры:

-длина теплообменного участка *l* = 500 мм;

— срединные радиусы каналов  $r_{10} = 20$  мм,  $r_{20} = 40$  мм;

— длины входных и выходных участков  $l_1 = l_2 = 50$  мм;

— угол расширения диффузора варьировался в диапазоне  $\beta = 1^{\circ} - 4^{\circ}$ .

Для обоих теплообменников были приняты следующие исходные данные:

 теплоноситель — вода при давлении на входе 1 МПа;



**Рис. 2.** Зависимость количества переданного тепла от горячего потока к холодному Q (а) и величины охлаждения горячего потока  $\Delta T_h$  (б) от угла расширения  $\beta$  при  $\operatorname{Re}_{0c} = 10000$  и числа Рейнольдса горячего потока:  $I - \operatorname{Re}_{0h} = 5000, 2 - 10000.$ 

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5

— входная температура холодного потока  $T_c = 300$  K;

— входная температура горячего потока  $T_h = 400$  K;

— числа Рейнольдса горячего и холодного потоков варьировались в диапазоне  $\operatorname{Re}_{0h} = 2\rho U r_{01} / \eta =$ = (5–20) × 10<sup>3</sup> и  $\operatorname{Re}_{0c} = 2\rho U (r_{02} - r_{01}) / \eta = (5-20) \times$ × 10<sup>3</sup> соответственно.

Одними из основных характеристик эффективности теплообменника являются мощность теплопередачи от горячего потока к холодному Q и величина охлаждения горячего потока  $\Delta T_h$ 

$$Q = G_h c_p \left| \Delta T_h \right|, \quad \Delta T_h = T_{h2} - T_{h1}$$

где  $G_h$  — расход горячего потока;  $T_{h1}$ ,  $T_{h2}$  — входная и выходная температуры горячего потока.

На рис. 2 представлены расчетные зависимости Q и  $\Delta T_h$  от угла расширения диффузорных каналов  $\beta$  для двух значений  $\text{Re}_{0h}$  при одном и том же  $\text{Re}_{0c}$ .

С ростом угла расширения диффузора В количество переданного тепла от горячего потока к холодному Q возрастает, причем тем сильнее, чем больше число Рейнольдса горячего потока (линия 2), т.е. чем больше его расход. При этом величина охлаждения горячего потока  $\Delta T_h$  (линия 2, рис. 2б) уменьшается. Для горячего  $\text{Re}_{0h} = 5000$  и холодного Re<sub>0c</sub> = 10000 и угла расширения диффузорных каналов  $\beta = 4^{\circ}$  мощность теплопередачи Qот горячего потока к холодному примерно на 48% больше, чем в теплообменнике с каналами постоянного сечения. Следствием этого является увеличение разности температур в горячем потоке на входе и выходе из теплообменника с диффузорными каналами по сравнению с теплообменником с каналами постоянного сечения.

На рис. З представлены расчетные зависимости Q и  $\Delta T_h$  от чисел Рейнольдса горячего  $\operatorname{Re}_{0h}$  и холодного  $\operatorname{Re}_{0c}$  потоков для  $\beta = 4^\circ$ . С ростом как горячего  $\operatorname{Re}_{0h}$ , так и холодного  $\operatorname{Re}_{0c}$  потоков мощность теплопередачи Q возрастает, причем тем сильнее, чем больше число Рейнольдса горячего потока (линия 2). При этом величина охлаждения горячего потока  $\Delta T_h$  (линия 2, рис. 26) уменьша-



**Рис. 3.** Зависимость количества переданного тепла от горячего потока к холодному Q (а) и величины охлаждения горячего потока  $\Delta T_h$  (б): 1 -от  $\operatorname{Re}_{0h}$  для холодного потока с  $\operatorname{Re}_{0c} = 10000$ , 2 -от  $\operatorname{Re}_{0c}$  для  $\operatorname{Re}_{0h} = 5000$ .

2021

ется с ростом расхода теплоносителя (числа Рейнольдса).

В результате проведенного численного исследования установлено, что количество переданного тепла (мощности) Q от горячего потока к холодному для  $\operatorname{Re}_{0h} = 5000$  и  $\operatorname{Re}_{0c} = 10000$  и угла расширения диффузорных каналов  $\beta = 4^{\circ}$  примерно на 48% больше, чем в теплообменнике с каналами постоянного сечения. Данный рост количества переданного тепла получен за счет интенсификации теплообмена в диффузорных каналах.

Представленные на рис. 4—7 результаты расчетов изменения по длине основных параметров теплообмена получены для холодного потока с  $\text{Re}_{0c} = 10000$  и горячего с  $\text{Re}_{0h} = 5000$ , что обеспечивает (см. рис. 2б) существенное охлаждение горячего потока.

Как было отмечено выше, число Рейнольдса, определенное по гидравлическому диаметру канала и среднерасходной скорости, в отличие от плоского диффузора, где оно остается практически постоянным по длине, в круглых диффузорных каналах меняется по длине (рис. 4) и тем сильнее, чем больше угол расширения диффузора. Следствием этого является зависимость изменения по длине интегральных характеристик течения и теплообмена (коэффициента сопротивления  $\xi$  и числа Нуссельта Nu – см. ниже) от локального числа Рейнольдса Re(*x*).

На рис. 5 представлено изменение по длине коэффициента сопротивления  $\xi$  в каналах горячего и холодного потоков для ряда углов расширения диффузоров. В холодном потоке с  $\text{Re}_{0c} = 10000$  величина коэффициента сопротивления слабо зависит от угла  $\beta$  при небольшом уменьшении Re(x)по длине (рис. 46). В горячем потоке (рис. 5а) с числом Рейнольдса  $\text{Re}_{0h} = 5000$  величина коэффициента сопротивления существенно зависит от угла  $\beta$  при значительном уменьшении Re(x) по длине (рис. 4а).

Анализ результатов численного исследования позволил установить, что в горячем потоке при угле расширения  $\beta$ , приближающемся к 4°, в самом начале диффузора формируется предотрывное течение. Коэффициент сопротивления  $\xi$  (рис. 5а) становится близким к нулю, но при используемых в расчетах входных параметрах течения отрыв еще не происходит.

Тестовый расчет с длинными входным (500 мм) и выходным (1500 мм) участками показал, что в конце этих участков устанавливается развитое турбулентное течение с коэффициентом сопротивления, близким к величине, определенной по формуле Блазиуса  $\xi = 0.3164/\text{Re}^{1/4}$ , что подтверждает достоверность полученных результатов.

Расчет с длинным входным (500 мм) участком позволил получить безотрывное течение при углах расширения более 4°. Однако ввиду большой дли-



**Рис. 4.** Изменение по длине локальных чисел Рейнольдса  $\operatorname{Re}(x)$  в горячем (а) и холодном (б) потоках при  $\operatorname{Re}_{0h} = 5000$  и  $\operatorname{Re}_{0c} = 10000$ : *1*, *2* – диффузоры с углом расширения  $\beta = 2^{\circ}$  и 4° соответственно; *3* – каналы постоянного сечения ( $\beta = 0^{\circ}$ ).



Рис. 5. Изменение по длине коэффициентов сопротивления  $\xi$  в диффузорах горячего (а) и холодного (б) потоков с  $\text{Re}_{0h} = 5000$  и  $\text{Re}_{0c} = 10000$ :  $1, 2 - диффузоры с \beta = 2° и 4°; 3 - каналы постоянного сечения (<math>\beta = 0°$ ); штриховые линии – значения  $\xi$  по формуле Блазиуса для круглой трубы.



**Рис. 6.** Изменение по длине температуры теплопередающей стенки (а) и теплового потока в стенку (б): *1*,  $2 - диффузоры с \beta = 2^{\circ} и 4^{\circ}$ ; *3* – каналы постоянного сечения ( $\beta = 0^{\circ}$ ).

ны входного участка увеличение угла расширения для компактных теплообменников представляется нецелесообразным.

Полученные в расчетах изменения по длине канала температуры теплопередающей стенки  $T_w(x)$ и теплового потока в стенку  $q_w(x) = -(\lambda \partial T/\partial y)_w$ показывают, что и температура стенки (рис. 6а), и тепловой поток (рис. 6б) в теплообменнике с диффузорными каналами (линии *1*, *2*) существенно превосходят соответствующие величины в теплообменнике с каналами постоянного сечения (линии *3*).



**Рис.** 7. Изменение по длине числа Нуссельта (а) и коэффициента теплоотдачи к стенке (б) в каналах с горячими потоками:  $1, 2 - диффузоры, \beta = 2^{\circ}$  и 4°; 3 -каналы постоянного сечения ( $\beta = 0^{\circ}$ ).



**Рис. 8.** Профили в середине каналов (x = 250 мм) с горячим потоком интенсивности турбулентности (а) и напряжения сдвига (б): 1, 2 – диффузоры,  $\beta = 2^{\circ}$  и 4°; 3 – каналы постоянного сечения ( $\beta = 0^{\circ}$ ).

На рис. 7 в зависимости от угла расширения диффузора приведено изменение по длине со стороны горячего потока безразмерного коэффициента теплоотдачи (числа Нуссельта) Nu =  $\alpha d_h/\lambda$  (a) коэффициента теплоотдачи стенке И Κ  $\alpha = q_w / (T_w - \overline{T})$  (б). Здесь  $d_h$  – гидравлический диаметр канала,  $\overline{T}$  – среднемассовая температура потока. Как видно, число Нуссельта (рис. 7а) и коэффициент теплоотдачи (рис. 7б) для теплообменника с диффузорными каналами (линии 1, 2) существенно больше соответствующих величин (линии 3) для теплообменника с каналами постоянного сечения, что свидетельствует об интенсификации теплоотдачи в диффузорных каналах.

Как установлено в [7—9], перестройка течения и появляющийся в диффузоре положительный градиент давления приводят к турбулизации течения. Подтверждением этого являются изменение интенсивности турбулентности  $e = \sqrt{E}/U$  и напряжения сдвига  $\tau/U^2$ , которые существенно возрастают в диффузоре (рис. 8), что приводит к интенсификации теплообмена в теплообменнике с диффузорными каналами.

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛООБМЕННИКА

Эффективность повышения тепловых характеристик теплообменника может определяться разными факторами. Для оценки эффективно-



**Рис. 9.** Изменение по длине коэффициентов аналогии Рейнольдса в диффузорах горячего (а) и холодного (б) потоков с  $\text{Re}_{0h} = 5000$  и  $\text{Re}_{0c} = 10000$ : *1*, *2* – диффузоры,  $\beta = 2^{\circ}$  и 4<sup>°</sup>; *3* – каналы постоянного сечения ( $\beta = 0^{\circ}$ ).

сти важно знать, к каким гидравлическим потерям приведет это повышение при одинаковых расходах и входных температурах теплоносителей.

Одним из критериев эффективности теплообмена является соотношение между теплоотдачей и гидравлическими потерями — так называемый коэффициент аналогии Рейнольдса  $K_{\rm Re} = 8 {\rm Nu}/(\xi {\rm Re} {\rm Pr})$ . Для развитого турбулентного течения воздуха (Pr ~ 0.7)  $K_{\rm Re} ~ 1$ , для воды (Pr ~ 5) величина  $K_{\rm Re} < 1$ .

На рис. 9 представлено изменение  $K_{\text{Re}}$  по длине теплообменника с углами расширения 2° и 4° и для теплообменника с каналами постоянного сечения.

Видно, что с ростом угла расширения диффузоров коэффициент аналогии Рейнольдса как в горячем (рис. 9а), так и в холодном (рис. 9б) потоках возрастает, что свидетельствует о превышении роста теплоотдачи над ростом гидравлических потерь.

Для сравнения потерь давления в диффузорных и прямых каналах нужно учитывать различие в условиях на входе. Параметры течения на входе в расширяющиеся каналы при одинаковом среднем диаметре зависят от угла расширения, так как входная площадь сечения каналов и входная средняя скорость потоков различны. При сравнении гидравлических потерь надо принимать во внимание, что разгон потока до более высокой скорости в начальной части расширяющегося канала уже будет приводить к потере давления. Поэтому при расчете гидравлических потерь рассматривается следующая схема течения. Каналы теплообменников независимо от угла расширения имеют одинаковый начальный диаметр. Затем на длине входного участка *l*<sub>1</sub> диаметр канала плавно меняется до диаметра, определяемого длиной участка теплообмена и углом расширения β при сохранении среднего значения диаметра каналов. В таком случае потери давления до входа в теплообменник не будут зависеть от угла расширения, и сравнение гидравлических характеристик каналов будет проводиться при одинаковых условиях на входе.

Условия на выходе каналов не влияют на расчет потерь, так как при поступлении потока в выходной коллектор скоростной напор будет практически полностью потерян. Учитывая, что при указанной схеме течения при всех возможных углах расширения диффузорного канала входные скоростные напоры одинаковы, а выходные теряются, гидравлические потери в каналах можно сравнивать по изменению статического давления на участке от входа в канал до выхода из него.

На рис. 10а показаны зависимости изменения температуры горячего потока и потеря статического давления в нем от угла расширения канала для  $\text{Re}_{0h} = 5 \times 10^3$  в горячем и  $\text{Re}_{0c} = 10^4$  в холодном каналах. Видно, что охлаждение горячего потока почти линейно растет с увеличением угла расширения. При этом потери статического давления сначала уменьшаются, а после угла 1.6° начинают возрастать и при угле 2.8° сравниваются с потерями статического давления в канале постоянного сечения. В этом диапазоне углов и тепловые, и гидравлические характеристики теплообменника с расширяющимися каналами превышают соответствующие характеристики теплообменника с каналами постоянного сечения.

При значении угла расширения больше 2.8° потери статического давления в расширяющемся канале теплообменника превышают соответствующие потери в теплообменнике с каналами постоянного сечения, но изменение температуры теплоносителя продолжает расти. Оценка эффективности теплообменника с расширяющимися каналами в этом случае проводится путем сравнения с теплообменником с прямыми каналами большей длины, обеспечивающими такую же мощность теплопередачи. На рис. 10б показана зависимость потери давления от величины охлаждения горячего потока в диффузорном теплообменнике (1) и в теплообменнике с прямыми каналами большей длины с такой же мощностью теплопередачи (2). В точке пересечения этих кривых величина охлаждения горячего потока и потери статического давления, равные соответственно 8.6 К и 22.5 Па, в каналах теплообменника с прямыми каналами и в теплообменнике с  $\beta = 3^{\circ}$  одинаковы. Однако длина теплообменника с прямыми каналами примерно на 30% больше (650 мм), чем у теплообменника с диффузорными каналами, поэтому последний можно считать более эффективным.

На практике эффективность теплообменника в части гидравлических потерь в большой степени зависит от конструктивных особенностей входных и выходных участков, в основном определяющих суммарные потери давления. Эта задача требует специального рассмотрения.



**Рис. 10.** Зависимость от угла расширения  $\beta$  (a): 1 -охлаждения горячего потока  $\Delta T_h$ , 2 - потерь статического давления  $\Delta P_{\rm cT}$ ; штриховая линия – потери давления при  $\beta = 0$ ; зависимость от  $\Delta T_h$  (б): 1 - потерь давления в диффузорных каналах, 2 - в прямых каналах увеличенной длины; 3 - относительная длина  $l/l_0$  прямых каналов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием трехпараметрической дифференциальной модели турбулентности, дополненной уравнением переноса для турбулентного потока тепла, проведено численное моделирование теплообмена в противоточных теплообменниках "труба в трубе" с диффузорными каналами с малыми углами расширения.

Показано, что число Нуссельта и коэффициент теплоотдачи практически на всей длине в теплообменнике с диффузорными каналами превосходят соответствующие величины для теплообменника с каналами постоянного сечения. Полученные в расчетах величины интенсивности турбулентности и напряжения сдвига существенно возрастают в диффузоре, что приводит к интенсификации теплообмена в теплообменнике с диффузорными каналами.

Показано, что в теплообменниках с диффузорными каналами за счет интенсификации теплообмена мощность теплопередачи от горячего теплоносителя к холодному существенно возрастает по сравнению с теплообменниками с каналами постоянного сечения. Так, например, для угла расширения диффузоров 4° это возрастание может составлять 48%. Следствием этого является увеличение разности температур в горячем потоке на входе и выходе из теплообменника с диффузорными каналами по сравнению с теплообменником с каналами постоянного сечения.

При большей мощности теплопередачи потери статического давления в диффузорных каналах теплообменника при малых углах расширения меньше потерь статического давления в каналах постоянного сечения при одинаковой длине и одинаковых числах Рейнольдса. При увеличении угла расширения потери статического давления в расширяющихся каналах начинают превышать соответствующие потери в каналах постоянного сечения, но за счет увеличения мощности теплопередачи теплообменники с диффузорными каналами могут быть более эффективны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-19-00404.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Справочник по теплообменникам в 2-х т. Перев. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1987.
- Мигай В.К. Повышение эффективности современных теплообменников. Л.: Энергия, 1980. 144 с.
- Калинин Э.К., Дрейцер Г.А., Копп И.З., Мякочин А.С. Эффективные поверхности теплообмена. М.: Энергоатомиздат, 1998. 408 с.
- Bergles A.E. Recent Developments in Enhanced Heat Transfer // Heat Mass Transfer. 2011. V. 47. № 8. P. 1001.
- Leontiev A.I., Kiselev N.A., Burtsev S.A., Strongin M.M., Vinogradov Yu.A. Experimental Investigation of Heat Transfer and Drag on Surfaces with Spherical Dimples // Exp. Therm. Fluid Sci. 2016. V. 79. P. 74.
- Wei Wang, Yaning Zhang, Kwan-Soo Lee, Bingxi Li. Optimal Design of a Double Pipe Heat Exchanger Based on the Outward Helically Corrugated Tube // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 135. P. 706.
- Liu J., Xie G., Simon T.W. Turbulent Flow and Heat Transfer Enhancement in Rectangular Channels with Novel Cylindrical Grooves // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 81. P. 563.
- Zohir A., Habib M., Nemitallah M. Heat Transfer Characteristics in a Doublepipe Heat Exchanger Equipped with Coiled Circular Wires // Exp. Heat Transfer. 2015. V. 28. P. 531.
- Wu Z., Sundén B. Convective Heat Transfer Performance of Aggregate-laden Nanofluids // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 93. P. 1107.
- Sadek H., Robinson A., Cotton J., Ching C., Shoukri M. Electrohydrodynamic Enhancement of in-tube Convective Condensation Heat Transfer // Int. J. Heat Mass Transfer. 2006. V. 49. P. 1647.

- Akpinar E.K. Evaluation of Heat Transfer and Exergy Loss in a Concentric Double Pipe Exchanger Equipped with Helical Wires // Energy Convers. Manage. 2006. V. 47. P. 3473.
- 12. Лущик В.Г., Макарова М.С., Решмин А.И. Пластинчатый теплообменник с диффузорными каналами // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 376.
- Леонтьев А.И., Лущик В.Г., Решмин А.И. Теплообмен в конических расширяющихся каналах // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 287.
- Лущик В.Г., Решмин А.И. Интенсификация теплообмена в плоском безотрывном диффузоре // ТВТ. 2018. Т. 56. № 4. С. 589.
- Лущик В.Г., Макарова М.С., Медвецкая Н.В., Решмин А.И. Численное исследование течения и теплообмена в плоских каналах переменного сечения // Тепловые процессы в технике. 2019. Т. 11. № 9. С. 386.
- Решмин А.И., Тепловодский С.Х., Трифонов В.В. Турбулентное течение в круглом безотрывном диффузоре при числах Рейнольдса, меньших 2000 // Изв. РАН. МЖГ. 2011. № 2. С. 121.
- Лущик В.Г., Павельев А.А., Якубенко А.Е. Трехпараметрическая модель сдвиговой турбулентности // Изв. АН СССР. МЖГ. 1978. № 3. С. 13.
- Лущик В.Г., Павельев А.А., Якубенко А.Е. Турбулентные течения. Модели и численные исследования (обзор) // Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 4. С. 4.
- Лущик В.Г., Павельев А.А., Якубенко А.Е. Уравнения переноса для характеристик турбулентности: модели и результаты расчетов // Итоги науки и техники. Сер. Механика жидкости и газа. М.: ВИНИТИ, 1988. Т. 22. С. 3.
- Лущик В.Г., Павельев А.А., Якубенко А.Е. Трехпараметрическая модель турбулентности: расчет теплообмена // Изв. АН СССР. МЖГ. 1986. № 2. С. 40.
- 21. Лущик В.Г., Павельев А.А., Якубенко А.Е. Уравнение переноса для турбулентного потока тепла. Расчет теплообмена в трубе // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 6. С. 42.

УДК 533.6

# ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ГАЗА НА ФОКУСИРОВКУ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В КАНАЛЕ С ПОЛУСФЕРИЧЕСКИМ ТОРЦОМ

© 2021 г. В. Ю. Гидаспов<sup>1</sup>, М. Д. Зыонг<sup>1</sup>, Н. С. Северина<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Московский авиационный институт, Москва, Россия \*E-mail: severina@mai.ru Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 24.05.2021 г. Принята к публикации 23.11.2021 г.

Приводится физико-математическая модель, вычислительные алгоритмы и результаты расчетов фокусировки и отражения от плоского донышка ударной волны, распространяющейся в канале с полусферическим торцом, заполненным высокотемпературным воздухом. Исследовались три модели течения: "идеальная", "замороженная" и "равновесная". Показано, что координата торца слабо влияет на параметры отраженной ударной волны, что может быть использовано при постановке граничных условий. Использование "идеальной" модели приводит к существенным отличиям значений температуры и давления как вблизи плоского донышка, так и во всем канале. Результаты расчетов по "замороженной" модели близки к "равновесным" результатам на удалении от донышка, но дают существенно завышенную температуру вблизи него.

DOI: 10.31857/S0040364421050070

# введение

Исследование течений газа, реализующихся в результате взаимодействия ударной волны (УВ) с препятствиями различной природы и формы, представляет значительный интерес и рассматривается в различных постановках в большом количестве работ [1-9]. В настоящей работе проводится моделирование течения в замкнутой полости, имеющей форму полусферы, после вхождения в нее ударной волны. Данная задача содержит особенность, связанную с неограниченным ростом давления и температуры за ударной волной в момент ее отражения от плоского донышка. При моделировании течения газа, возникающего при фокусировке ударной волны, как правило, используются уравнения Эйлера и Навье-Стокса, при этом параметры газа определяются в середине расчетной ячейки, примыкающей к оси симметрии. Такой способ делает решение сеточно-зависимым. В ряде работ считается, что в реальности в каналах всегда имеется пусть небольшое, но плоское донышко, на котором ставится условие непротекания [3, 10, 11]. Целью настоящей работы является анализ влияния координаты (радиуса) плоского донышка и термодинамическое описание воздействия свойств высокотемпературного воздуха на реализуемые в канале параметры течения.

# ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Исследуется течение, возникающее в канале с полусферическим торцом (рис. 1), после входа в

него плоской УВ. Канал представляет собой трубу радиуса R, заканчивающуюся полусферическим торцом с плоским донышком. Радиус полусферического торца меняется от R (при x = R) до r – плоское донышко при  $x = X_0$  (рис. 1). Исследуется влияние координаты плоского донышка на параметры течения за падающей и отраженной ударными волнами. В начальный момент времени в канале находится покоящийся воздух при нормальных условиях ( $P_0 = 101325 \text{ Па}, T_0 = 298.15 \text{ K}$ ). Параметры воздуха за ударной волной рассчитываются из соотношений Ренкина–Гюгонио при заданном числе Маха М ударной волны:

$$\rho(D-u) = \rho_0(D-u_0),$$
  

$$p + \rho(D-u)^2 = p_0 + \rho_0(D-u_0)^2,$$
  

$$\rho(D-u) \left( h + \frac{(D-u_0)^2}{2} \right) =$$
(1)  

$$= \rho_0(D-u_0) \left( h_0 + \frac{(D-u_0)^2}{2} \right).$$

Здесь  $\rho$ , u, p, h — плотность, скорость, давление, удельная энтальпия газа соответственно, D скорость ударной волны. Индексом "0" отмечено начальное состояние.

Рассматриваются три модели протекания физико-химических процессов.

Первая модель — "идеальная" — предполагает, что теплоемкость воздуха  $C_p$  и молекулярный вес M постоянны:



Рис. 1. Конфигурация расчетной области.

$$C_{p} = \frac{dh}{dT} = \frac{\kappa}{\kappa+1} \frac{R}{M}, \quad p = \frac{R}{M} \rho T.$$
(2)

Вторая — "замороженная", где считается, что воздух представляет собой смесь кислорода (O<sub>2</sub>), азота (N<sub>2</sub>) и аргона (Ar), для анализа термодинамических свойств которых используется модель термодинамики, описываемая удельным термодинамическим потенциалом Гиббса [12] для смеси совершенных газов:

$$G(p,T,\gamma) = \sum_{i=1}^{N} \gamma_i \left[ RT \ln\left( p\gamma_i / P_0 \sum_{j=1}^{N} \gamma_j \right) + G_i^0(T) \right], (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура,  $P_0 = 101325 \ \Pi a$  — стандартное давление,

 $G_i^0(T)$  — температурная часть стандартных молярных потенциалов Гиббса отдельных компонент, аппроксимационные функции для которых приведены в [12]. Соответствующие (3) термическое и калорическое уравнения состояния имеют вид

$$\frac{1}{\rho} = RT \sum_{i=1}^{N} \gamma_i / p, \quad h = \sum_{i=1}^{N} \gamma_i H_i^0(T),$$

$$H_i^0(T) = G_i^0(T) - T \frac{dG_i^0(T)}{dT}.$$
(4)

В третьей — "равновесной" [13] для описания воздуха используется смесь совершенных газов (3), (4), включающая 13 компонентов ( $O_2$ ,  $N_2$ , NO,  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ , NO<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, O, N, Ar, *e* – электронный газ) и удовлетворяющая условиям термодинамического равновесия

$$\sum_{i=1}^{N} A_{K}^{i} \gamma_{i} = \gamma_{K}^{0}, \quad k = 1, 2, ..., N_{e},$$

$$\mu_{i}(p, T, \gamma) = \sum_{K=1}^{N_{e}} A_{K}^{i} z_{K}, \quad i = 1, 2, ..., N.$$
(5)

Здесь  $N_e$  – число элементов в системе (в рассматриваемом случае  $N_e$  = 4: O, N, Ar, e),  $A_K^i$  –

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59

матрица состава,  $\gamma_K^0$  — заданные значения мольно-массовых концентраций элементов ( $\gamma_{N_e}^0 = 0$  — условие электронейтральности),  $\mu_i$  — химический потенциал *i*-го компонента,  $z_k$  — неизвестные параметры, число которых равно числу элементов.

Необходимо отметить, что для описания термодинамических свойств компонентов при использовании второй и третьей моделей используются полиномы, приведенные в [12] для диапазона температур от 100 до 20000 К. В случае выхода за данные границы свойства веществ (3), (4) рассчитываются с фиксированными теплоемкостями, значения которых равны их значениям на границе данного диапазона. Соответственно, полученные результаты расчетов при температурах выше 20000 К носят качественный характер.

Для предварительного анализа характеристик течения, реализуемых за ударными волнами, может быть рассчитана ударная адиабата (УА) воздуха (рис. 2) и прямая Михельсона, являющиеся следствием (1) и дополненные моделями термодинамики (2)—(5). Зависимости параметров течения вдоль адиабаты как функции скорости ударной волны представлены на рис. 3:

$$h - h_0 - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_0} \right) (p - p_0) = 0,$$
  
$$p - p_0 - \frac{(D - u_0)}{a_0} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) = 0.$$

На рис. 2, 3 показано множество значений параметров, которые могут быть достигнуты за ударной волной, распространяющейся по покоящемуся воздуху при стандартных условиях. Удар-



**Рис. 2.** Ударные адиабаты воздуха  $p_0 = 101325$  Па,  $T_0 = 298.15$  К: I – постоянная теплоемкость, 2 – переменная теплоемкость, 3 – равновесная.

№ 5 2021

ные адиабаты, рассчитанные по всем трем моделям, совпадают на фазовой плоскости p-V (рис. 2) справа от точки v ~ 0.2 м<sup>3</sup>/кг, p ~ 1.35 × 10<sup>6</sup> Па. Данной точке соответствуют скорость УВ *D* ~ 1180 м/с и температура Т ~ 940 К. Далее идеальная УА располагается правее замороженной и равновесной. Равновесная и замороженная УА расходятся при  $v \sim 0.156 \text{ м}^3/$ кг,  $p \sim 3 \times 10^6 \text{ Па}$ ,  $D \sim 1740 \text{ м/с и } T \sim 10^6 \text{ Па}$ ~ 1650 К. Затем равновесная УА проходит левее замороженной до точки их пересечения на плоскости p-v при  $v \sim 0.074$  м<sup>3</sup>/кг,  $p \sim 1.36 \times 10^8$  Па,  $D \sim$ ~ 11 200 м/с. При этом на равновесной УА Т ~ ~ 17 300 K, а на замороженной – 34800 К (рис. 3а). Взаимное расположение адиабат и различие значений параметров течения вдоль них определяются существенным отличием реальных термодинамических свойств веществ от идеальных, а также протеканием процессов диссоциации и ионизации при использовании "равновесной" модели (рис. 3б). Так, процессы диссоциации начинают оказывать заметное влияние при температуре, превышающей 3500 К (*D* ~ 3900 м/с), ионизации – при  $T > 11\,000$  К (D > 8000 м/с). Необходимо отметить. что давление и температура являются монотонно возрастающими функциями скорости ударной волны, а плотность монотонно возрастает на идеальной и замороженной адиабатах и имеет максимум на равновесной при D = 9200 м/с. Различие температур на идеальной, замороженной и равновесной адиабатах в случае высоких скоростей ударной волны может достигать нескольких десятков процентов, при этом давления различаются существенно меньше (рис. 3а).

Газодинамическое течение в канале считается квазиодномерным нестационарным, вязкость, теплопроводность и диффузия не учитываются. Для описания течения в областях непрерывности используются уравнения физической газовой динамики в дифференциальной форме [11, 14]

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \rho F \\ \rho u F \\ \rho \left( e + \frac{u^2}{2} \right) F \end{bmatrix} + \frac{\partial}{\partial x} \begin{bmatrix} \rho u F \\ (\rho u^2 + p) F \\ \rho u \left( h + \frac{u^2}{2} \right) F \end{bmatrix} = (6)$$
$$= \begin{bmatrix} 0 \\ p \frac{dF}{dx} \\ 0 \end{bmatrix},$$

где *е* — удельная внутренняя энергия газа; *F* — площадь канала

$$F(x) = \begin{cases} \pi R^2, & x > X_k, \\ \pi \left( R^2 - (x - R)^2 \right), & X_0 \le x \le X_k. \end{cases}$$

На ударной волне выполняются соотношении Ренкина—Гюгонио (1).



Рис. 3. Зависимости параметров на ударной адиабате от скорости ударной волны: (а) 1-3 – температура, 4-6-давление, 7-9- плотность; 1, 4, 7-идеальная УА; 2, 5, 8- замороженная УА; 3, 6, 9- равновесная УА; (б) – мольно-массовые концентрации на равновесной УА:  $1 - O_2, 2 - N_2, 3 - NO, 4 - O_2^+, 5 - N_2^+, 6 - NO^+, 7 - O^+, 8 - N^+, 9 - Ar^+, 10 - O, 11 - N, 12 - Ar, 13 – электронный газ.$ 

Для замыкания системы (6) применялись три вышеописанные модели термодинамики: "идеальная", "замороженная" и "равновесная".

## ОСОБЕННОСТИ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования рассматриваемого течения использовался оригинальный сеточно-характеристический метод, позволяющий рассчитывать квазиодномерные нестационарные течения многокомпонентного реагирующего газа с явным выделением произвольного числа взаимодействующих разрывов (ударных волн, контакт-

ных разрывов, характеристик семейств  $C^{\pm}$ ) [10, 11, 13-17]. При численном моделировании падающая и отраженные ударные волны явно выделялись, их координаты, скорости и параметры слева и справа рассчитывались с высокой точностью. В момент отражения УВ от стенки решалась задача об отраженной ударной волне с учетом используемой модели течения. Например, при моделировании течения воздуха с равновесным протеканием химических превращений [13] численно решалась система нелинейных алгебраических уравнений, включающая соотношения Ренкина-Гюгонио (1), условия термодинамического равновесия (5), уравнения состояния (4) и равенство нулю скорости потока за отраженной УВ. Особенностью моделирования течения с выделением падающей ударной волны является то, что область течения между плоским донышком и УВ может не рассчитываться вплоть до прихода УВ на донышко.

Расчетная сетка включала фиксированные узлы, которые на отрезке  $[X_0, X_1]$  сгущались к цен-

κ	5/3	7/5	6/5
п	0.688377	0.717175	0.757142
	0.697567	0.722311	0.752178
$\rho_{IS}$	4	6	11
	4.0	6.0	11.0
$\rho_{t=0}$	9.550	20.07	59.55
	10.02	21.03	66.2
$\rho_{RS-}$	18.88	64.31	539.6
	18.82	65.0	562.3
$o^m$	32.27	145.1	2112
٢	32.23	146.5	2231

Таблица 1. Задача о фокусировке УВ и отражении УВ от центра симметрии. Сравнение данных [7] (верхние строки) с аналитическим решением настоящей работы (нижние строки)

тру по геометрической прогрессии. На отрезке  $[X_1, X_k]$  использовалась равномерная сетка

$$h = \begin{cases} h_1, & x > X_1, \\ h_2 q^{i-1}, & x \le X_1, \\ i = 1, \dots, N_2 \end{cases}$$

Для расчета *q* и N<sub>2</sub> использовался следующий алгоритм. Вначале задавались *X*<sub>1</sub>, *h*<sub>1</sub> и желаемый шаг вблизи плоского донышка  $h_2^0 \le X_0$ . Вычислялись *q* = 1 +  $(h_1 - h_2^0)/(X_1 - X_0)$ , N<sub>2</sub> = int ×  $\times (\ln(h_1/h_2^0)/\ln(q)) + 1$  и уточнялся шаг *h*<sub>2</sub> =  $= \frac{(X_1 - X_0)(q - 1)}{q^{N_2} - 1}$ .

# РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для тестирования используемой методики моделирования была рассмотрена автомодельная задача об отражении ударной волны от центра симметрии, аналитическое решение которой было найдено в [6, 7]. В табл. 1 приведены результаты сравнения при  $X_0 = 10^{-6}$ ,  $X_1 = 0.1$ ,  $h_1 = 0.005$ ,  $X_k = 1.1$ , начальное число Маха УВ – М<sub>УВ</sub> = 4. Используются обозначения из работы [7],  $n = \tau D_{\rm YB}/X_K$ ,  $D_{\rm YB}$  – начальная скорость УВ при  $x = X_k$ ,  $\tau$  – время, за которое УВ достигает левой границы.

При численном моделировании не использовалось предположение о том, что падающая УВ является сильной. Отличие расчетных данных от аналитического решения (табл. 1) составило не более 5%.

Исследовалось влияние координаты плоского донышка и числа Маха падающей УВ на параметры течения за падающей и отраженной УВ. Для определенности радиус канала и полусферического торца равнялся 1 м, координата плоского донышка

 $X_0$  варьировалась от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  м, что соответствует радиусу плоского донышка от 0.0014 до 0.14 м,  $X_k = 1.1$  м. Начальное число Маха падающей УВ варьировалось от двух до пяти. Рассматривались три вышеописанные модели воздуха: "идеальная", "замороженная" и "равновесная". Результаты численного моделирования приводятся на рис. 4, 5, а также в табл. 1 и 2. Из анализа рис. 4а видно, что координата левой стенки в диапазоне от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-6</sup> м незначительно сказывается на временной развертке процесса – траектории ударной волны. В приведенном масштабе они практически неразличимы. При этом используемая модель течения оказывает заметное влияние. В увеличенном масштабе (рис. 4б) видно, что процесс отражения УВ от стенки происходит в отличающиеся моменты времени и с существенно различными скоростями отраженных ударных волн.

В табл. 1, 2 даны значения параметров течения в характерных точках канала в момент прохождения через них ударной волны, рассчитанные по "идеальной" (и), "замороженной" (з) и "равновесной" (р) моделям, при координате плоского донышка  $X_0 = 10^{-3}-10^{-6}$ , числе Маха падающей УВ, равном трем (табл. 2) и пяти (табл. 3).

Цифрами 1 и 2 отмечены параметры в момент прихода падающей ударной волны на стенку (1 – параметры за падающей УВ, 2 – за отраженной). Цифрой 3 отмечены параметры воздуха за отраженной ударной волной в момент времени, когда она находится в сечении X = 0.05 м, цифрой 4 – X = 1 м. Из табл. 1, 2 видно, что "идеальная" модель дает существенно завышенные значения давления и температуры за падающей ударной волной в момент ее прихода на стенку. За отраженной УВ отличие давления уменьшается, а "равновесная" температура отличается от "идеальной" от двух до шести раз при числе Маха падающей УВ, равном трем, и от 3.5 до пяти раз при числе Маха, равном пяти. В этом случае "равно-



**Рис. 4.** Временна́я развертка процесса (а) M = 4, фрагмент вблизи точки отражения УВ (б): *1*, *3*,  $5 - X_0 = 10^{-2}$ ; *2*, *4*,  $6 - X_0 = 10^{-6}$ ; *1*, *2* – "идеальная"; *3*, *4* – "замороженная"; *5*, *6* – "равновесная" модели.

весная" температура ниже "замороженной" почти в два раза. Пиковые значения давления и температуры достигаются, как и следовало ожидать, при  $X_0 = 10^{-6}$  м. Необходимо отметить, что параметры газа, достигаемые в момент отражения, слабо влияют на значения параметров течения на некотором удалении от плоского донышка. Данный факт оправдывает постановку граничных условий на небольшом расстоянии от точки фокусировки. Как следует из проведенного исследования, вполне достаточно размещать границу расчетной области в точке с координатой, равной  $10^{-4}R$ .



Рис. 5. Зависимость мольно-массовых концентраций от времени в различных сечениях канала: M = 4,  $X_0 = 10^{-6}$ ;  $I-3 - X = 10^{-6}$  м; 4-6 - X = 0.05 м; 7-9 - X = 0.3 м; 10-12 - X = 1.0 м; 1, 4, 7, 10 -электронный газ; 2, 5, 8; 11 - N; 3, 6, 9,  $12 - 10^{-6}$ .

На рис. 5 приводятся мольно-массовые концентрации атомарных кислорода, азота и электронного газа при продольной координате, равной  $X = 10^{-6}$ , 0.05, 0.3 и 1 м, полученные при расчете по "равновесной" модели течения при начальном числе Маха, равном четырем. Концен-

Параметры	$X_0 = 10^{-3}$			$X_0 = 10^{-4}$			$X_0 = 10^{-6}$		
	И	3	р	И	3	р	И	3	р
<i>P</i> <sub>1</sub> , МПа	11.528	10.149	9.8175	28.496	22.988	21.243	165.25	103.58	92.917
<i>T</i> <sub>1</sub> , K	5943	4274	3703	14265	8652	5975	81332	27716	12728
$\rho_1$	6.761	8476	9.091	6.963	9.258	10.938	7.082	13.021	14.459
<i>u</i> <sub>1</sub>	-2821	-2696	-2671	-4460	-4106	-3990	-10775	-8913	-8484
$D_1$	-3420	3147	-3072	-5374	-4708	-4475	-12939	-9805	-9239
<i>P</i> <sub>2</sub>	87.505	88.106	91.078	223.11	216.40	232.76	1317.1	1325.7	1385.6
$T_2$	13172	8476	6376	32193	15734	10114	185491	54486	28787
$\rho_2$	23.155	36.217	45.090	24.155	47.921	61.919	24.749	84.776	74.116
<i>D</i> <sub>2</sub>	1163	798	675	1806	983	856	4319	1617	2056
<i>P</i> <sub>3</sub> , 0.05	25.774	25.982	26.144	26.798	26.424	26.553	27.088	26.235	26.493
<i>T</i> <sub>3</sub>	2344	2031	2010	2338	2024	2031	2352	2049	2019
$\rho_3$	38.322	44.571	45.316	39.945	45.488	45.548	40.111	44.604	45.718
<i>u</i> <sub>3</sub>	149	155	159	161	161	167	163	161	168
<i>P</i> <sub>4</sub> , 1.0	6.230	6.187	6.195	6.299	6.202	6.206	6.245	6.212	6.209
$T_4$	1548	1463	1460	1557	1464	1462	1550	1465	1462
$\rho_4$	14.023	14.739	14.782	14.105	14.764	14.793	14.047	14.776	14.801
<i>u</i> <sub>4</sub>	106	108	109	113	110	111	107	111	111

Таблица 2. Параметры при фокусировке УВ и отражении УВ в канале с полусферическим торцом. М = 3

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

Параметры	$X_0 = 10^{-3}$			$X_0 = 10^{-4}$			$X_0 = 10^{-6}$		
1100 0000 10 20	И	3	р	И	3	р	И	3	р
<i>P</i> <sub>1</sub> , МПа	33.545	27.548	25364	83.043	58.975	53.265	509.58	249.25	240.32
$T_1$	16741	10023	6746	41015	17722	9801	250196	60456	27227
$\rho_1$	6.984	9.577	11.200	7.057	11.595	13.399	7.099	14.3651	120609
<i>u</i> <sub>1</sub>	-4842	-4507	-4377	-7633	-6681	-6398	-18930	-13895	-13526
$D_1$	-5831	-5143	-4884	-9173	-7441	-7018	-22721	-15143	-14998
<i>P</i> <sub>2</sub>	263.49	266.22	283.03	659.41	676.85	710.09	4071.7	3499.8	3095.2
$T_2$	37853	17912	11004	93338	33007	16784	571465	124617	58415
$\rho_2$	24.262	51.786	65.616	24.624	71.449	81.180	24.834	97.855	53.110
<i>D</i> <sub>2</sub>	1957	1023	899	3066	1294	1265	7577	2391	3974
<i>P</i> <sub>3</sub> , 0.05	101.11	113.92	114.27	103.93	115.70	114.61	103.79	113.66	114.44
$T_3$	5746	4246	3831	5829	4237	3819	5854	4245	3848
$\rho_3$	61.333	93.491	103.28	62.141	95.143	103.92	61.803	93.293	103.38
<i>u</i> <sub>3</sub>	202	199	198	219	201	199	222	201	201
<i>P</i> <sub>4</sub> , 1.0	22.953	23.641	23.492	22.987	23.665	23.389	22.997	23.666	23.509
$T_4$	3900	3210	3043	3901	3211	3040	3902	3211	3044
$\rho_4$	20.515	25.660	26.853	20.537	25.679	26.763	20.542	25.679	26.863
<i>u</i> <sub>4</sub>	167	156	156	168	157	152	168	157	156

Таблица 3. Параметры при фокусировке УВ и отражении УВ в канале с полусферическим торцом. М = 5

трации в рассматриваемых сечениях начали заметно меняться после прохождения через них падаюшей УВ. Так, например, график концентрации атомарного кислорода (кривая 10), содержит два характерных скачка при  $t \sim 0.0001$  с и  $t \sim 0.0022$  с, связанных с прохождением падающей и отраженной ударной волны. Аналогичный характер имеют и остальные графики.

В окрестности плоского донышка наблюдаются высокие концентрации атомарных азота, кислорода и электронов, причем концентрация азота превышает концентрацию кислорода. Это связанно с тем, что рассчитанное значение температуры за отраженной ударной волной составляет 41556 К. соответственно, молекулярный азот практически полностью диссоциирует и при этом молекулярный вес смеси составляет ~11 г/моль.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена задача о фокусировке и отражении от стенки ударной волны, распространяющейся в канале с полусферическим торцом радиуса *R* с плоским донышком. Варьировались число Маха падающей ударной волны (M = 2-5) и координата плоского донышка ( $X_0 = 10^{-6} - 10^{-2}$ ). Использовались три модели течения: "идеальная" – теплоемкости и молекулярный вес воздуха постоянны; "замороженная" - теплоемкости за735

висят от температуры, молекулярный вес - постоянный; "равновесная" - воздух моделируется нахоляшейся в состоянии термолинамического равновесия смесью совершенных газов, в состав которой входят 13 компонентов. Показано, что для каждой модели процесса координата плоского донышка слабо влияет на параметры течения за отраженной ударной волной уже на расстоянии 0.05 R от плоского донышка, что может быть использовано при постановке граничных условий. При X = Rпараметры течения, реализуемые за ОУВ, рассчитанные по "замороженной" и "равновесной" моделям, близки (отличие менее 2%). Использование "идеальной" модели в данном случае приводит при M = 3 к ошибкам по температуре и плотности 6%, а при М = 5-20%. Вблизи плоского донышка, как и следовало ожидать, наблюдается максимальное отличие параметров течения, рассчитанных по различным моделям. Так, температура за падающей ударной волной в момент отражения, рассчитанная по "равновесной" модели при M = 3 и  $X_0 = 10^{-6}$ , ниже "идеальной" в пять раз, "заморо-женной" — в два раза, а при М = 5 и  $X_0 = 10^{-6}$  ниже "идеальной" в восемь раз и "замороженной" в 2.5 раза. Отличия по давлению при этом существенно ниже и составляют соответственно 1.7, 1.1 и 1.9, 1.04. Результаты расчетов по "идеальной" модели существенно отличаются от расчетов, выполненных по "замороженной" и "равновесной" моделям. Параметры течения, полученные по "замороженной" модели, близки к "равновесным" на удалении от торца, но дают существенно завышенную температуру вблизи плоского донышка.

Работа выполнена по государственному заданию № FSFF-2020-0013.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брушлинский К.В., Каждан Я.М. Об автомодельных решениях некоторых задач газовой динамики // УМН. 1963. Т. 18. Вып. 2(110). С. 3.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Учеб. пособ. в 10-ти т. Т. VI. Гидродинамика. 3-е изд., перераб. М.: Наука, 1986. 736 с.
- 3. Васильев О.А. Фокусировка сильной ударной волны при отражении от вогнутых поверхностей // Матем. моделирование. 1996. Т. 8. № 6. С. 115.
- 4. Физика взрыва / Под ред. Орленко Л.П. Т. 1. М.: Физматлит, 2004. 832 с.
- Голуб В.В., Баженова Т.В. Импульсные сверхзвуковые струйные течения / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2008. 279 с.
- 6. *Крайко А.Н*. Быстрое цилиндрически и сферически симметричное сильное сжатие идеального газа // ПММ. 2007. Т. 71. № 5. С. 744.
- 7. *Валиев Х.Ф.* Отражение ударной волны от центра или оси симметрии при показателях адиабаты от 1.2 до 3 // ПММ. 2009. Т. 73. № 3. С. 397.
- Баженова Т.В., Голуб В.В., Мирова О.А., Котельников А.Л., Ленкевич Д.А. Ослабление действия отраженной ударной волны при взрыве внутри объема

со стенками из гранулированного материала // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 476.

- 9. Мирова О.А., Котельников А.Л., Голуб В.В., Баженова Т.В. Многократные отражения ударных волн при взрыве в замкнутом объеме с защищенными экранами стенками // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 324.
- 10. Гидаспов В.Ю., Северина Н.С. Численное моделирование тонкой структуры цилиндрической детонационной волны в водородно-воздушной горючей смеси // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 556.
- Гидаспов В.Ю., Северина Н.С. Некоторые задачи физической газовой динамики. М.: Изд-во МАИ, 2016. 196 с.
- 12. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. М.: Наука, 1982.
- 13. Гидаспов В.Ю. Вычислительный алгоритм решения задачи о распаде произвольного разрыва в равновесно-реагирующем газе // Матем. моделирование. 2006. Т. 18. № 8. С. 64.
- 14. *Пирумов У.Г., Росляков Г.С.* Газовая динамика сопел. М.: Наука; Физматлит, 1990. 368 с.
- 15. Гидаспов В.Ю., Северина Н.С. Численное моделирование детонации пропано-воздушной горючей смеси с учетом необратимых химических реакций // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 795.
- 16. *Гидаспов В.Ю*. Распад разрыва в детонирующем газе // Вестн. Моск. авиац. ин-та. 2010. Т. 17. № 6. С. 72.
- 17. Гидаспов В.Ю., Северина Н.С. Численное моделирование экспериментов по определению времени задержки воспламенения за падающими ударными волнами // ФГВ. 2013. Т. 49. № 4. С. 31.

УДК 532.5:536.461:537.5

# АКУСТИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ДВУХФАЗНОГО ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОГО ПОТОКА. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

# © 2021 г. А. В. Рудинский<sup>1,</sup> \*, Д. А. Ягодников<sup>1</sup>, С. А. Гришин<sup>2</sup>, А. Е. Горбунов<sup>1</sup>, А. С. Бурков<sup>1</sup>, А. Н. Бобров<sup>1</sup>, Д. Б. Сафонова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия <sup>2</sup>ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", г. Минск, Белоруссия \*E-mail: ravman@bmstu.ru

Поступила в редакцию 10.02.2020 г. После доработки 24.08.2020 г. Принята к публикации 14.10.2020 г.

На экспериментальной установке, состоящей из модельного жидкостного ракетного двигателя, работающего на компонентах топлива "газообразный кислород – керосин", выполнены исследования электрофизических и акустических характеристик высокоэнтальпийного двухфазного потока при температурах в камере сгорания 3550–2900 К с твердыми частицами, попадающими в поток в результате эрозии вставки критического сечения сопла из углепластика. Скорость газового потока на срезе соответствовала числу Маха 2.2–1. Зарегистрированы электрофизические и акустические параметры двухфазного высокоэнтальпийного потока, а также вибрационные характеристики конструкции модельного жидкостного ракетного двигателя. С помощью датчика электрического поля установлено, что частицы углерода создают в струе избыточный отрицательный электрический заряд. При анализе амплитудных спектров акустического поля истекающей струи и вибраций конструкции определены частоты, находящиеся в диапазоне 1200–1800 Гц и характеризующие рабочий процесс в камере сгорания модельного жидкостного ракетного двигателя.

DOI: 10.31857/S0040364421040189

# введение

Одним из перспективных направлений, связанных с разработкой высоконадежных энергосиловых установок для летательных аппаратов сверхзвуковых скоростей, является применение бесконтактных методов диагностики на основе регистрации электрического заряда в истекающей струе [1-3] и ее акустического поля [4-6]. Избыточный электрический заряд в высокоэнтальпийных потоках является следствием присутствия в них твердых частиц металла или сажи, причем, согласно работам [7, 8], частицы сажи приобретают отрицательный заряд, в то время как частицы металла (или оксиды), образованные, например, в начале эрозии огневой стенки ракетного двигателя, имеют положительный заряд [9].

Регистрация акустического воздействия (шума) истекающей сверхзвуковой струи в частотном диапазоне 10—15000 Гц также может быть использована при отработке, например, серийных жидкостных ракетных двигателей, турбогенераторов, гидрореактивных и турбоводометных двигателей, в конструкции которых не предусмотрена установка датчиков оборотов вала турбины. Только на основе регистрации акустических колебаний при вторичной обработке амплитудного спектра сигнала можно определить угловую скорость вращения ротора и построить расходные характеристики как на установившемся, так и на переходных режимах работы. Характеры изменения описанных диагностических параметров (электрический заряд, акустический шум, вибрации) при регистрации в комплексе могут дать необходимую информацию о протекании рабочего процесса в камере сгорания (КС) энергосиловой установки: полноту сгорания топлива и режимы вибрационного горения (для воздушно-реактивных двигателей) или коэффициент расходного комплекса в КС ракетного двигателя или газогенераторов высокоэнтальпийных потоков.

Цель настоящего исследования определялась с учетом ранее проведенных работ [10, 11] и состояла в комплексном экспериментальном исследовании акустического воздействия и физики высокоэнтальпийного ионизированного потока при наличии частиц конденсированной фазы (к-фазы) в виде твердых продуктов сгорания частиц углепластика и подтверждении возможности комплексной акустической и электрофизической диагностики ракетных и реактивных двигателей.

# ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки на базе модельного жидкостного ракетного двигателя (МЖРД) – объекта акустической и электрофизической диагностики рабочего процесса. Основными элементами экспериментальной установки и системы измерения являются: КС МЖРД *1*, смесительная головка *2*, сопловая секция *3*, электроискровая система воспламенения со свечой *4*, датчик виброускорений *5*, датчик давления в КС (не показан на рис. 1), микрофон *6*, первичный измерительный преобразователь электрического поля *7* (далее – датчик электрического поля). Высокоэнтальпийный поток с полной температурой  $T_{\kappa}^* = 2900-3550$  К (в зависимости от коэффициента избытка кислоро-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для акустической, вибрационной и электрофизической диагностики высокоэнтальпийного двухфазного потока.

да $\alpha$ ) и полным давлением $p_{\kappa}^* = 2-4$ МПа генери-
руется в охлаждаемой КС и истекает через сверх-
звуковое сопло.

Для измерения электрофизических параметров ионизированных пролуктов сгорания топлива использовался датчик электрического поля, разработанный и изготовленный в ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника". г. Минск [12, 13]. Для регистрации сигналов виброускорений использовался вибродатчик модели АР2098-100-5 с рабочим диапазоном частот до 12000 Гц, предназначенный также для работы в условиях электромагнитных полей высокой напряженности. Акустическое воздействие сверхзвуковой струи, истекающей из сопла, регистрировалось конденсаторным микрофоном ВМК-205. В процессе эксперимента микрофон был установлен на расстоянии ~2 м от среза сопла под углом 45° относительно оси по направлению движения потока. Основные метрологические характеристики системы комплексной диагностики на основе электрического датчика, датчика виброускорений и микрофона приведены в табл. 1.

Регистрация сигналов акустического воздействия сверхзвуковой струи, виброускорений и электрического поля проводилась системой измерения с цифровым регистратором-анализатором динамических сигналов MIC-026 разработки НПП "Мера". Вторичная обработка всех сигналов, зарегистрированных в процессе экспериментов, осуществлялась пакетом "WinПOC Expert".

Таблица 1. Технические характеристики измерительных преобразовате	елей
Наименование и характеристики измерительног	го преобразователя
Датчик вибраций	
Модель	AP2098-100-5
Коэффициент преобразования	$10 \text{ MB}/(\text{M}/\text{c}^2)$
Рабочий диапазон частот	0.5—12000 Гц
Максимальная амплитуда измеряемого ускорения	50 м/с <sup>2</sup>
Предельная погрешность	не более 1%
Микрофон	I
Модель	BMK-205
Коэффициент преобразования	47.3 мВ/Па
Максимальный уровень звукового давления	146 дБ
Рабочий диапазон частот	2—20000 Гц
Предельная погрешность	не более 3%
Датчик электрического поля	'
Модель	-
Коэффициент преобразования	_
Максимальный уровень напряженности электрического поля	250 мВ/м
Рабочий диапазон частот	10—50000 Гц
Предельная погрешность	не более 3.5%

Ввод к-фазы в высокоэнтальпийный поток происходил вследствие уноса твердых частиц углепластика с поверхности вставки критического сечения сопла. Ввиду высоких температур ~3300 К и длительного теплового воздействия потоком (в отдельных экспериментах до ~10 с) вставка сопла из термореактивного углепластика П-5-13 [14] начинала разгораться и диаметр критического сечения увеличивался. На режиме эрозии полная температура в КС не изменялась, так как отношение массовых расходов горючего и окислителя оставалось постоянным. Это обеспечивалось кавитационным соплом, установленным в магистрали горючего (керосина), и дроссельной шайбой со сверхкритическим перепадом давления в магистрали окислителя (газообразного кислорода). Газодинамический профиль сверхзвукового сопла МЖРД определяет плавный вход в трансзвуковую часть (рис. 2), а степень расширения (2.47) обеспечивает режим истечения без отрыва в сопле.

## ХОД И ЦИКЛОГРАММА ИСПЫТАНИЙ

Циклограмма проведения огневого испытания (ОИ) с регистрацией виброускорений конструкции МЖРД, акустического воздействия истекающей струи и параметров собственного электрического поля приведена на рис. 3. Как отмечалось ранее, эрозия соплового блока влечет за собой увеличение площади критического сечения, что влияет на стационарные параметры, такие как давление в КС ( $p_{\kappa}$ ), скорость потока в КС и на срезе сопла. Кроме того, твердые частицы, образовавшиеся в процессе эрозии углепластика, могут приобретать в высокоэнтальпийном ионизированном потоке электрический заряд за счет осаждения электронов или термоэлектронной эмиссии. При таком процессе в КС извлечение "полезного" сигнала от электрического датчика является сложной задачей, требующей разделения сигналов, генерируемых твердыми заряженными частицами и ионизацией потока вследствие изменения его химического состава, вызванного изменением давления и соотношения компонентов топлива. Поэтому особенностью циклограммы работы и пневмогидравлической схемы экспериментальной установки являлось обеспечение постоянства отношения массовых расходов



Рис. 2. Геометрия проточного тракта камеры МЖРД.

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021



**Рис.** 3. Циклограмма работы экспериментальной установки: *1* – начало регистрации режимных, вибрационных, акустических и электромагнитных параметров; *2* – открытие клапана подачи кислорода в КС; *3* – подача напряжения на агрегат зажигания; *4* – открытие клапана подачи керосина в КС; *5* – эрозия проточного тракта; *6* – продувка азотом магистралей кислорода и керосина.

горючего и окислителя в КС МЖРД при изменении площади критического сечения, вызванного эрозией соплового блока с уносом частиц углепластика.

Эксперимент включал в себя несколько ОИ. Огневое испытание № 1 проводилось без эрозии проточного тракта сопла, т.е. без наличия твердых частиц в струе, истекающей из сопла. Целью данного испытания являлось определение зависимостей параметров вибраций конструкции, акустического воздействия и электромагнитного поля струи от параметров рабочего процесса МЖРД, в том числе от коэффициента расходного комплекса КС  $\phi_{\beta}$ . При первом испытании проводилось контрольное измерение диаметра критического сечения сопла, который не изменился. Результаты оценки предельной погрешности измеряемых и определяемых параметров приведены в табл. 2.

Проанализируем осциллограмму режимных параметров ОИ № 1. Как видно из рис. 4, воспламенение компонентов топлива произошло при  $\tau_1 \approx 4.2$  с, давление в КС составило  $p_{\kappa 1} \approx 3$  МПа при соотношении компонентов топлива  $\alpha_1 \approx 0.7$ , что соответствует равновесной температуре продуктов сгорания в КС  $T_{\kappa 1} = 3540$  К. Начиная с  $\tau_2 \approx$ 



Рис. 4. Осциллограмма параметров ОИ № 1 (площадь критического сечения постоянна): I – работа агрегата зажигания, II – работа МЖРД, III – останов МЖРД.

Параметр	Обозначение	Предельная погрешность є, %
Давление в КС	$p_{ m K}$	±1.40
Расход окислителя (кислород, газ)	$G_{\mathrm{o}}$	$\pm 1.40$
Расход горючего (керосин)	$G_{ m r}$	$\pm 1.90$
Соотношение компонентов	α	$\pm 2.36$
Расходный комплекс	$\beta_{\Im}$	±2.74
Коэффициент расходного комплекса	$\phi_{eta}$	±2.74

Таблица 2. Предельная погрешность измеряемых и определяемых параметров экспериментальной установки

≈ 6.4 с массовый расход керосина был уменьшен до  $G_{r2} = 0.08$  кг/с, что в свою очередь вызвало уменьшение давления в КС до  $p_{\kappa 2} \approx 2.8$  МПа. Поскольку массовый расход кислорода в двигателе оставался постоянным на период времени 4.2–10.6 с, соответствующий горению топлива, то в момент выхода на второй режим и до останова, коэффициент избытка окислителя соответствовал значению  $\alpha_2 \approx 1.4$  ( $T_{\kappa 2} = 3470$  K).

В ОИ № 2 более длительное воздействие высокотемпературных продуктов сгорания вызвало эрозию проточного тракта сопла с увеличением площади критического сечения, что сопровождалось уменьшением давления в КС (рис. 5). Характер изменения параметров на осциллограмме свидетельствует, что на данном испытании была задержка по времени воспламенения компонентов топлива продолжительностью  $\Delta \tau \approx 0.15$  с, которая вызвала кратковременный пик давления в КС до  $p_{k1} \approx 5.6$  МПа.

После выхода на режим по давлению  $p_{\kappa 2} \approx 2.9$  МПа при соотношении компонентов топлива  $\alpha_1 \approx 0.75$  ( $T_{\kappa} = 3576$  K) началась эрозия проточного тракта соплового блока (рис. 6), сопровождающаяся увеличением площади критического сечения с уносом частиц углепластика и, как следствие, уменьшением давления в КС. В интервале времени  $\tau = 5.4-7.8$  с давление в КС уменьшилось от 2.9 до 1.6 МПа. При уменьшении давления в интервале 2.9–2.3 МПа коэффициент избытка

 $p_{\kappa}$ , МПа  $G_{\Gamma}, \kappa\Gamma/c$  $G_0, \kappa r/c$ α 3.5 0.6 3.0 0.5 2.5 0.4 2.0 0.3 1.5 0.2 1.0 0.1 0.5 0 3 4 5 7 9 2 6 8 10 1 τ. c

Рис. 5. Осциллограмма параметров ОИ № 2 (с эрозией соплового блока): І – работа агрегата зажигания, ІІ – основной режим, ІІІ – эрозия соплового блока, ІV – останов.

окислителя продолжал оставаться на уровне  $\alpha \approx 0.75$  (рис. 5), что подтверждает работу кавитационного сопла горючего и дроссельной шайбы окислителя, установленных в магистралях систем подачи экспериментальной установки.

Степень совершенства рабочего процесса в КС (горения) в ОИ № 1 и ОИ № 2 оценивалась коэффициентом расходного комплекса

$$\phi_{\beta} = \frac{\beta_{\vartheta}}{\beta_{M}}.$$

Здесь  $\beta_3$  — экспериментальное значение расходного комплекса;  $\beta_M = \frac{\sqrt{R_{\kappa}T_{\kappa}^*}}{A_{\kappa}}$  — его теоретическое значение;  $R_{\kappa}$  — газовая постоянная продуктов сгорания;  $T_{\kappa}^*$  — полная температура в КС МЖРД;  $A_{\kappa} = \sqrt{k(\frac{2}{k+1})^{\frac{k+1}{k-1}}}$ , где k — показатель адиабаты, определяемый в результате термодинамического расчета для продуктов сгорания кислород + керосин.

Экспериментальный расходный комплекс определялся выражением

$$\beta_{\mathfrak{I}} = \frac{p_{\kappa}^* F_{\kappa \mathfrak{p}}}{G_{\Gamma} + G_{\mathfrak{o}}},$$

где  $p_{\kappa}^*$  — полное давление в КС,  $F_{\kappa p}$  — площадь критического сечения сопла,  $G_{\Gamma}$  — массовый расход горючего,  $G_{0}$  — массовый расход окислителя.



Рис. 6. Фотографии соплового блока из углепластика П-5-13 до (а) и после (б) ОИ № 2.



**Рис.** 7. Зависимость коэффициента расходного комплекса КС от коэффициента избытка окислителя.

Коэффициент расходного комплекса использовался для оценок "истинных" значений температуры в КС и скорости истечения из сопла с учетом потерь на физико-химическое недогорание топлива и теплоотвод в стенки (рис. 7).

# АНАЛИЗ ВИБРАЦИЙ КОНСТРУКЦИИ

Рассмотрим сигналы с датчика виброускорений, зарегистрированные в процессе ОИ № 1 и ОИ № 2. На рис. 8 представлена осциллограмма виброускорений конструкций (далее — вибраций), полученных за все время ОИ № 1. Одними из основных параметров, по которым можно сделать выводы о показателях процесса горения в КС и его устойчивости, помимо временных реализаций являются амплитудные спектры. Для характерных интервалов времени работы МЖРД, соответствующих осциллограммам ОИ № 1 (рис. 8) и ОИ № 2 (рис. 9), приведем соответствующие амплитудные спектры вибраций (рис. 10, 11) и проанализируем изменение максимума амплитуды вибраций на характерных частотах.

Данные на рис. 8 показывают, что в спектрах сигналов вибраций на фоне широкополосного шума при подаче в КС только кислорода регистрируется дискретная составляющая с максимальной амплитудой на частоте  $f_{\text{max}} = 1547$  Гц. Амплитуда вибрации, зарегистрированная на этой частоте, равна  $a_{0\text{max}} = 9.01 \text{ м/c}^2 (0.92g)$ . После инициирования процесса горения в КС амплитуда составила  $a_{0\text{max}} = 24 \text{ м/c}^2 (2.45g)$ , а при переходе на второй режим по давлению в КС она повысилась до  $a_{0\text{max}} = 27 \text{ м/c}^2 (2.75g)$ . При этом частота, соответствующая максимумам дискретных составляющих спектра вибраций, оставалась постоянной  $f_{\text{max}} = 1547$  Гц.

Анализ амплитудного спектра виброускорений, зарегистрированных при ОИ № 2 с эрозией соплового блока (рис. 9), показал, что при интенсивной эрозии критического сечения максимум





Рис. 8. Давление и виброускорения конструкции в КС МЖРД в зависимости от времени при ОИ № 1 (без эрозии соплового блока): І – работа агрегата зажигания, ІІ – работа МЖРД, ІІІ – останов МЖРД.

спектра вибрации составил  $a_{0\text{max}} = 21.5 \text{ м/c}^2 (2.19g)$ (рис. 11). Это больше величины амплитуды, соответствующей времени до эрозии  $a_{0\text{max}} = 20.9 \text{ м/c}^2$ (2.1g). Зарегистрированное таким образом относительно небольшое увеличение амплитуды вибраций конструкции МЖРД при ОИ № 2 (~3%) на первый взгляд противоречит тому, что амплитуда вибраций при уменьшении давления в КС в результате разгара сопла должна падать. Однако рост амплитуды вибраций при эрозии в ОИ № 2 может быть вызван интенсификацией теплоподвода к продуктам сгорания, например, за счет горения частиц углепластика, что увеличивает пульсации давления в КС и приводит к небольшому увеличению амплитуды вибраций всей конструкции. При этом, как видно из рис. 11, частоты, соответствующие максимумам дискретных составляющих спектра, отличаются незначительно (до эрозии — 1547 Гц, при эрозии — 1519 Гц), что может также объясняться уносом массы углепластика. Следует отметить, что частота пульсаций давления, возникающих во внутрикамерном пространстве при горении топлива, может быть определена в результате анализа амплитудных спектров акустического поля струи.



Рис. 9. Давление и виброускорения конструкции в КС в зависимости от времени при ОИ № 2: I – работа агрегата зажигания, II – основной режим, III – эрозия соплового блока, IV – останов.



Рис. 10. Амплитудные спектры вибраций при ОИ № 1 (без эрозии соплового блока),  $f_{\text{max}} = 1547$  Гц: 1 - подача кислорода в КС без горения,  $\Delta \tau = 3-4$  с,  $a_{\text{max}} = 9.01 \text{ м/c}^2$ ; 2 - горение,  $p_{\text{K}} = 2.9 \text{ МПа}, \Delta \tau = 5-6$  с,  $a_{\text{max}} = 24 \text{ м/c}^2$ ; 3 - горение,  $p_{\text{K}} = 2.7 \text{ МПа}, \Delta \tau = 8-9$  с,  $a_{\text{max}} = 27 \text{ м/c}^2$ ; 4 - сетевой "шум",  $\Delta \tau = 0-1$  с,  $a_{\text{max}} = 2.2 \text{ м/c}^2$ .

# АНАЛИЗ АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУИ

На рис. 12, 13 приведены результаты измерений акустического давления в шуме струи, полученные с помощью конденсаторного микрофона. Определим звуковое давление истекающей струи в ОИ № 1 и ОИ № 2. Звуковое давление струи определяется выражением

$$L_A = 20 \lg \left(\frac{A_{p_{3B}}}{2.8}\right) + 100,$$

где  $A_{p_{3B}}$  — амплитуда акустического давления струи.

Максимальный уровень звукового давления  $L_{A1max} = 128 \ Дб$  (рис. 12), зарегистрированный в ОИ № 1, где размеры проточного тракта сопла оставались постоянными, соответствует моменту запуска двигателя и далее постепенно падает, достигая значения L<sub>A1</sub> = 126 Дб при горении топлива в КС. В ОИ № 2 (рис. 13) после запуска МЖРД  $(L_{A2\max} = 130 \text{ Дб})$  уровень звукового давления на основном режиме составил  $L_{A2} = 127 \, \text{Дб}$ , после чего падал до значения  $L_{A2\min} = 125$  Дб при эрозии сопла. Полученный результат объясняется следуюшим. Так как в ОИ № 2 происходит эрозия проточного тракта и диаметр критического сечения увеличивается, уменьшая при этом степень расширения сопла, то скорость истечения струи падает, что приводит к уменьшению излучаемой акустической мощности струи.

В соответствии с известной теорией Лайтхилла, адаптированной для случая сверхзвукового истечения, скорость струи может быть оценена по "закону третьей степени" [15]:

$$W_a \approx \rho_a v_a^3 a_{_{3\mathrm{B},\infty}}^{-5} D_a^2, \qquad (1)$$

где  $W_a$  — мощность акустического поля струи,  $\rho_a$  — плотность потока,  $v_a$  — скорость истечения,



) 500 1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500 5000 *f*, Гц

Рис. 11. Амплитудный спектр вибраций при ОИ № 2 (эрозия соплового блока): *1* – подача кислорода в КС без горения,  $\Delta \tau = 2-3$  с,  $f_{max} = 1547$  Гц,  $a_{max} = 7.65$  м/с<sup>2</sup>; *2* – горение,  $p_{\rm K} = 2.6$  МПа, начало эрозии,  $\Delta \tau = 6-6.5$  с,  $f_{max} = 1547$  Гц,  $a_{max} = 20.9$  м/с<sup>2</sup>; *3* – горение,  $p_{\rm K} = 2.0$  МПа,  $\Delta \tau = 7-7.75$  с,  $f_{max} = 1519$  Гц,  $a_{max} = 21.5$  м/с<sup>2</sup>; *4* – сетевой "шум",  $\Delta \tau = 0-1$  с, без горения,  $f_{max} = 1547$  Гц,  $a_{max} = 2.6$  м/с<sup>2</sup>.

 $a_{_{3B,\infty}}$  — скорость звука в окружающей среде,  $D_a$  — диаметр выходного сечения сопла.

В результате оценок, проведенных по (1), скорость истечения с учетом экспериментальных данных рис. 12, 13 составила  $v_{a1} = 2030$  м/с в ОИ № 1, а в ОИ № 2 при интенсивной эрозии –  $v_{a2}$  = = 1830 м/с. Полученные оценки близки к результату газодинамического расчета в одномерной постановке:  $v_{a1} = 2309$  м/с (при  $\alpha = 0.7, \phi_{\beta} = 0.78,$ постоянном критическом сечении и геометрических параметрах сопла в соответствии с рис. 2). Отметим, что для более точной оценки скорости струи ОИ № 2 необходимо знать не только эквивалентный диаметр критического сечения, увеличившегося в результате эрозии, который может быть оценен по уменьшению давления в КС, но и площадь среза сопла, измерение которой после ОИ № 2 не проводилось.

Далее проанализируем частотные характеристики акустического шума струи, истекающей из сопла со сверхзвуковой скоростью. Интервалы времени циклограммы для построения амплитудного спектра выбирались следующие: подача только кислорода в КС, воспламенение компонентов и выход на режим по давлению, работа на режиме, эрозия сопла, сетевой шум. Ранее было отмечено, что колебания, распространяющиеся в КС, могут интенсифицировать механическое и тепловое воздействие на ее внутренние стенки. Следует заметить, что развитие повреждений зависит не только от величины действующих на конструкцию нагрузок, но и от их спектрального состава [16]. Поэтому определение спектрального состава сигнала пульсаций давления представляется целесообразным, так как позволяет получить дополнительное представление о параметрах нагрузок, которые могут приводить к усталостным повреждениям при достаточно длительном воз-



Рис. 12. Звуковое давление струи при ОИ № 1 (без эрозии) в зависимости от времени: I – работа агрегата зажигания, II – работа МЖРД, III – останов МЖРД; (а) – давление в КС  $p_{\rm K}$  и звуковое давление струи  $p_{\rm 3B}$ ; (б) – давление в КС  $p_{\rm K}$  и амплитуда звукового давления  $L_A$ .

действии, например, во время ресурсного испытания ракетных двигателей.

В спектре акустического воздействия струи, приведенном на рис. 14а, максимум амплитуды соответствует частоте  $f_1 = 1238$  Гц, что объясняется следующим образом. Если рассматривать КС МЖРД как условную модель простейшего акустического резонатора Гельмгольца [17] с объемом резонансной полости, образованным объемом КС, то площадь горла резонатора равна площади критического сечения сопла, а эффективная длина горла равна длине сужающейся части сопла, увеличенной на длину присоединенной колеблющейся массы. Источниками пульсаций давления в КС при внутрикамерном механизме могут являться как вихревые турбулентные течения, реализующиеся непосредственно у дниша смесительной головки при взаимодействии вытекающих через форсунки струй керосина, так и генерируемый этими струями акустический шум [18] и дополнительное акустическое воздействие потока при турбулентном горении топлива в КС [19]. Под воздействием этих пульсаций может происходить возбуждение колебаний в таком резонаторе на его резонансной частоте, определяемой соотношением

$$f_m = \frac{a_{_{3B}}}{2\pi} \sqrt{\frac{F_{_{\rm KP}}}{L_{_{\rm P}}V_{_{\rm K}}}},\tag{2}$$

где  $a_{_{3B}}$  — скорость звука в продуктах сгорания в КС,  $V_{_{\rm K}}$  — объем КС МЖРД,  $L_{_{\rm P}}$  — эффективная длина горла резонатора.



Рис. 13. Звуковое давление струи при ОИ № 2 (с эрозией сопла) в зависимости от времени: І – работа агрегата зажигания, ІІ – основной режим, ІІІ – эрозия соплового блока, IV – останов; (а) – давление в КС  $p_{\rm K}$ и звуковое давление струи  $p_{\rm 3B}$ ; (б) – давление в КС  $p_{\rm K}$ и амплитуда звукового давления  $L_4$ .

Значения резонансной частоты для геометрических параметров КС МЖРД ( $V_{\rm kc} = 0.2 \times 10^{-3} \, {\rm m}^3$ ,  $L_{\rm p} = 0.012 \, {\rm m}$ ,  $F_{\rm kp} = 2.27 \times 10^{-4} \, {\rm m}^2$ ) с учетом полученных газодинамических параметров в эксперименте и результатов оценочных расчетов приведены в табл. 3.

Необходимо отметить, что при оценке по (2) не учитывались потери акустической энергии на смесительной головке КС, которые приводят к снижению резонансной частоты колебаний. Поэтому можно сделать вывод о том, что предложенная модель возбуждения резонансных колебаний в КС дает оценку резонансной частоты с погрешностью не более 10.5%, что удовлетворительно совпадает с экспериментальным спектром акустических колебаний, зарегистрированным в ОИ № 1 (табл. 3).

При проведении ОИ № 2 действительная площадь критического сечения и, следовательно, параметры истечения не известны и могут быть оценены по (2) с большой погрешностью. В данном случае с учетом увеличения критического сечения в процессе испытания наиболее показательным является трехмерный спектр акустического шума в координатах время—частота (рис. 14б). Такое преобразование спектров позволяет анализировать свойства процесса одновременно во временной и частотной областях: появляется возможность проследить последовательную трансформацию спектров сигналов.



**Рис. 14.** 3D амплитудные спектры акустического воздействия потока при ОИ № 1 (а) и ОИ № 2 (б).

Максимум дискретной составляющей спектра при эрозии сопла соответствует частоте  $f_2 = 1688$  Гц (рис. 14). Возможный механизм генерации колебаний давления на этой частоте заключается в следующем. При сгорании частиц к-фазы продуктов эрозии термореактивного углепластика П-5-13 в высокоэнтальпийном потоке происходят колебания теплоподвода в зоне горения в КС вверх по потоку. При переменном теплоподводе вдоль КС от зоны теплоподвода распространяются волны энтропии (температуры) со скоростью стационарного потока [20]. Таким образом, при протекании через критическую вставку сопла газа с переменной температурой, вызванной волнами энтропии, возникают колебания скорости и массового расхода, что вызывает колебания давления (акустические колебания). Расчетная оценка частоты температурных колебаний является отдельной задачей и в работе не проводится.

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУХФАЗНОГО ПОТОКА

Основной целью измерений, проводимых с помощью электрического датчика, являлось определение зависимости сигнала, регистрируемого с его помощью, и изменение данного сигнала в зависимости от присутствия в потоке частиц к-фазы. В ОИ № 2 при постепенной эрозии вставки сопла частицы углепластика уносились в высокоэнтальпийный поток и частично сгорали, внося свой вклад в изменение электрического заряда в струе. На рис. 15а приведен сигнал, полученный при помощи электрического датчика с одновременным представлением изменения давления в КС МЖРД в ОИ № 2. Осциллограмма сигнала электрического датчика позволяет заключить, что при начале интенсивной эрозии сопла, сопровождающейся уносом частиц к-фазы, амплитуда колебаний постепенно увеличивается и датчик регистрирует частицы углепластика. При этом сигнал отрицательного знака свидетельствует об отрицательном заряде частиц. Следует обратить внимание на резкое увеличение амплитуды сигнала электрического датчика в интервале времени 3-5 с (рис. 15б), что дает представление о работе системы воспламенения, а также срабатывании электропневмоклапана подачи горючего (закрытие) и окислителя (открытие и закрытие) в соответствии с циклограммой проведения эксперимента. Это также может быть использовано в системе диагностики двигателя для регистрации дискретных сигналов.

Электрический заряд частиц углепластика может быть определен в соответствии с теорией [21]:

$$q_s = e \frac{d_s}{2} R_{\rm D}^2 N_s \ln\left(1 + \frac{d_s}{2} v_s \tau \frac{1}{R_{\rm D}^2}\right)$$

где е – заряд электрона, d<sub>s</sub> – диаметр частицы к-фа-

зы, 
$$R_{\rm D} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_{\kappa}^*}{e^2 n_{e^{\infty}}}}$$
 – радиус Дебая,  $n_{e^{\infty}}$  – концентра-

ция электронов в потоке,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, k – постоянная Больцмана,  $N_s$  – концентрация частиц к-фазы,  $\tau$  – время эрозии стенок сопла,  $v_s$  – средняя скорость частиц. Заряд частицы  $q_s$  свя-

№ ОИ	τ, c	$p_{\rm K}$ , МПа	$G_{ m r}$ , кг/с	<i>G</i> <sub>0</sub> , кг/с	α	β <sub>Э</sub> , м/с	β <sub><i>T</i></sub> , м/с	<i>а</i> <sub>зв</sub> , м/с	<i>f<sub>m</sub></i> , Гц
1	5.00	2.941	0.139	0.332	0.710	1389	1795	870	1347
	4.25	2.063	0.223	0.449	0.597	683	1894	910	1409
	7.50	2.795	0.076	0.338	1.320	1502	1629	830	1285
	9.99	2.774	0.073	0.345	1.408	1476	1610	1079	1670
	6.49	2.987	0.109	0.324	0.882	1535	1747	1104	1709
2	5.00	2.918	0.142	0.360	0.749	1293	1786	1035	1696

Таблица 3. Характеристики рабочего процесса в КС МЖРД



Рис. 15. Электрическое поле струи при ОИ № 2; (а) – давление в КС и потенциал электрического поля: I – работа агрегата зажигания, II – основной режим, III – эрозии соплового блока, IV – останов; (б) – потенциал электрического поля, сравнение с "чистым" потоком: I - OU № 1, 2 - OU № 2, EIS – работа электроискровой системы воспламенения.

зан с потенциалом электрического поля  $\Phi_s$ , создаваемого частицей, соотношением [22]

$$\Phi_s = \frac{q_s}{\varepsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2}},$$

где x, y — координаты твердой частицы, движущейся относительно установленного датчика.

Проведем оценку суммарного электрического заряда, генерируемого частицами к-фазы в потоке при эрозии сопла в ОИ № 2. Используя данные уровня сигнала, регистрируемого датчиком электрического поля, из рис. 15а при допущении, что частицы к-фазы и поток находятся в термодинамическом и скоростном равновесии, получим заряд струи с частицами углепластика, который для режима III в ОИ № 2 составил  $q_p \approx -1.8 \times 10^{-14}$  Кл. Отметим, что высокие значения потенциала (0.28 В), зарегистрированные на режиме I (рис. 15), обусловлены работой электроискровой системы зажигания. Результат, полученный при ОИ № 2, по знаку заряда совпадает с экспериментальными данными [22] по определению параметров электризации частиц сажи при работе авиационного двигателя. Однако данное расчетно-экспериментальное значение заряда носит оценочный характер, так как частицы, находясь в потоке, взаимодействуют с газовой фазой, что приводит к изменению диаметра частиц, температуры и скорости, а следовательно, к изменению электрического

потенциала, регистрируемого датчиками, и заряда. Для более точной оценки необходимо учитывать изменение газодинамических, геометрических и теплофизических параметров частиц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных экспериментальных исследований с эрозией проточной части МЖРД, сопровождавшимся уменьшением давления в КС в интервале 2.9–1.6 МПа, зарегистрировано увеличение максимальной амплитулы спектра виброускорений на 3%, соответствующей частоте 1547 Гц. Полученный результат обусловлен интенсификацией теплоподвода к продуктам сгорания за счет горения частиц к-фазы при горении термореактивного углепластика П-5-13, что в свою очередь увеличивало пульсации давления в КС и повышало амплитуду вибраций всей конструкции МЖРД. Амплитуды дискретных составляющих вибраций МЖРД, зарегистрированные при протекании через тракт только газообразного кислорода (без горения), составили 7-9 м/с<sup>2</sup> при частоте 1575 Гц. Вибрации за период воспламенения компонентов топлива составляли до 32 м/с<sup>2</sup>.

2. По экспериментальным значениям акустического поля сверхзвуковой струи проведена оценка скорости истечения с учетом коэффициента расходного комплекса (неполноты сгорания топлива), которая в случае сопла постоянной геометрии соответствовала числу Маха  $M_{a1} = 2.2$ , а при эрозии вкладыша сопла  $M_{a2} = 1.5$ .

3. Проведены измерения потенциала электрического поля, создаваемого высокоэнтальпийным ионизированным потоком с частицами к-фазы. Установлено, что частицы неметалла (углепластика) в таком потоке приобретают отрицательный заряд. Значения заряда частиц углепластика, оцененные по экспериментальным данным амплитуды потенциала, подтверждаются фундаментальными исследованиями, полученными применительно к частицам сажи.

4. Комплексная диагностика рабочего процесса модельного ракетного двигателя показала принципиальную возможность использования параметров акустического воздействия струи для оценки скорости истечения. На потенциал электрического поля, генерируемого струей, влияет наличие к-фазы, что может быть использовано в алгоритмах системы аварийной защиты двигателя, например, при ранней диагностике прогаров стенки сопла. Исследуемые перспективные бесконтактные методы диагностики в дополнение к вибрационному методу дают необходимую информацию по определению критических режимов, например, виброгорения и внутрикамерной неустойчивости, которые являются причинами большинства отказов при испытаниях и эксплуатации ракетных и реактивных двигателей.

В заключение отметим, что для применения бесконтактных методов необходимо проведение взаимного корреляционного анализа между газо-, тепло-, термодинамическими характеристиками потока и его электрофизическими параметрами.

Работа выполнена при поддержке госпрограммы № 0705-2020-0044 фундаментальных исследований лаборатории "Внутрикамерные процессы ракетных и реактивных двигателей".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Jianzhong S., Hongfu Z., Pengpeng L., Youfeng Y., Zhixiong C.* Analysis and Application of Baseline Model of Aero-engine Exhaust Gas Electrostatic Monitoring Signals // J. Aerosp. Power. 2013. V. 28. № 3. P. 531.
- Wen Z., Zuo H., Pecht M.G. Electrostatic Monitoring of Gas Path Debris for Aero-engines // IEEE Trans. Reliab. 2011. V. 60. № 1. P. 33.
- 3. Ватажин А.Б., Голенцов Д.А., Лихтер В.А., Шульгин В.И. Электрические аспекты проблемы разрушения тел в газодинамическом потоке // Изв. РАН. МЖГ. 1999. № 4. С. 74.
- Кузнецов В.М. Идентификация источников шума турбулентной струи // Акуст. журн. 2012. Т. 58. № 4. С. 498.
- 5. Бикарт Э.М. Результаты экспериментального исследования шума сверхзвуковой струи // Уч. зап. ЛГУ. 1973. Т. 49. № 369. С. 125.
- 6. Alestra S., Terrasse I., Troclet B. Inverse Method for Identification of Acoustic Sources at Launch Vehicle Liftoff // AIAA J. 2003. V. 41. № 10. P. 1980.
- Sorokin A., Arnold F. Electrically Charged Small Soot Particles in the Exhaust of an Aircraft Gas-turbine Engine Combustor: Comparison of Model and Experiment // Atmos. Environ. 2004. V. 38. P. 2611.
- Vatazhin A.V., Golentsov D.A., Likhter V.A. Noncontact Electrostatic Engine Diagnostics: Theoretical and Laboratory Simulation // Fluid Dynamics. 1997. V. 32. № 2. P. 223.
- 9. Лялин Я.А., Семенов К.И., Копыт Н.Х. Формирование нанодисперсной к-фазы вокруг нагретой металлической частицы и кинетика электрообмена в такой системе // Физика аэродисперсных систем. Межвед. науч. сб. 2012. № 49. С. 112.
- 10. Рудинский А.В., Ягодников Д.А. Математическое моделирование электризации частиц конденсиро-

ванной фазы в высокотемпературном потоке продуктов сгорания ракетного двигателя // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 777.

- Рудинский А.В., Лапицкий В.И., Ягодников Д.А. Влияние частиц конденсированной фазы на характеристики электромагнитного поля продуктов сгорания в проточном тракте ЖРД. Результаты экспериментальных исследований // ФГВ. 2019. Т. 55. № 5. С. 59.
- Гришин С.А., Пашкевич Г.А., Селянтьев В.А. и др. Автоматизированный комплекс "Мониторинг-М" для изучения процессов разгара теплонапряженных элементов конструкции ракетных двигателей // Сб. науч. тр. V конгресса физиков Беларуси. 2015. С. 241.
- 13. Назаров Г.И., Сушкин В.В. Теплостойкие пластмассы. Спр. М.: Машиностроение, 1980. С. 208.
- 14. Ягодников Д.А., Сухов А.В., Ирьянов Н.Я., Лапицкий В.И., Гришин С.А., Бунчук А.А. Корреляционный и спектральный анализы электрофизических характеристик продуктов сгорания углеводородного топлива модельного жидкостного ракетного двигателя // Инж. журн.: наука и инновации. 2017. № 1. С. 1.
- 15. *Ribner H.S.* Quadrupole Correlations Governing the Pattern of Jet Noise // J. Fluid Mech. 1969. V. 38. № 1. P. 1.
- 16. *Болотин В.В.* Случайные колебания упругих систем. М.: Наука, 1979. 336 с.
- 17. *Блохинцев Д.И*. Акустика неоднородной движущейся среды. М.: Наука, 1981. 993 с.
- 18. Антонов А.Н., Купцов В.М., Комаров В.В. Пульсации давления при струйных и отрывных течениях. М.: Машиностроение, 1990. 227 с.
- 19. Кузнецов В.Р., Сабельников В.А. Турбулентность и горение. М.: Наука, 1986. 290 с.
- 20. Дорошенко В.Е., Сильверстов В.М. Экспериментальное исследование волн энтропии при неустойчивом горении в камере газотурбинного двигателя // ФГВ. № 1. 1982. С. 27.
- Liu W., Huang M., Liu D., Wang Y., Zhang M. Design and Test of Sensor for Aircraft Engine Gas Path Debris Electrostatic Monitoring // MATEC Web of Conf. ICMITE. 2017. V. 139. 00145. https://doi.org/10.1051/matecconf/201713900145
- 22. Ватажин А.Б., Лихтер В.А., Шульгин В.И. Обтекание тел электрически заряженным аэрозольным потоком // Изв. АН СССР. МЖГ. 1982. № 4. С. 71.

УДК 629.7.036+621.45.038

# СОСТАВ И СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ РЕЗИНОПОДОБНОЙ ТЕПЛОЗАЩИТЫ

© 2021 г. В. В. Миронов<sup>1, \*</sup>, М. А. Толкач<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГНЦ РФ — ФГУП "Исследовательский центр им. М.В. Келдыша" (Центр Келдыша), Москва, Россия \*E-mail: kerc@elnet.msk.ru

> Поступила в редакцию 05.07.2019 г. После доработки 03.03.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

Состав и свойства газообразных продуктов деструкции теплозащитных материалов являются важной характеристикой тепловой защиты высокотемпературных установок, в частности ракетных двигателей на твердом топливе. На основании анализа известных экспериментальных данных по составу продуктов пиролиза полимеров, полученных экспериментальных результатов для характерного теплозащитного резиноподобного материала и проведенных расчетных оценок с использованием известных программ термодинамического расчета определены характерные особенности качественного и количественного составов газообразных продуктов термодеструкции резиноподобной тепловой защиты.

DOI: 10.31857/S004036442105015X

## **ВВЕДЕНИЕ**

Резиноподобные материалы (РПМ) широко используются в качестве внутренней тепловой защиты камер сгорания ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ) [1–3]. Из практики создания таких установок можно выделить два класса задач, при решении которых возникает необходимость в информации о составе и свойствах газообразных продуктов деструкции (ГПД) теплозащитных материалов (ТЗМ).

Первый класс задач – это задачи по определению теплового состояния (прогрева и разрушения) теплозащитного покрытия и силовой оболочки корпуса высокотемпературной установки. В данных задачах свойства ГПД используются при определении закономерностей фильтрации продуктов термической деструкции через прококсованный слой, а также при определении влияния вдува на процессы тепломассообмена, в том числе при наличии гомо- и гетерогенных реакций активных компонент из продуктов сгорания с газообразными продуктами деструкции и твердым коксовым остатком. Только в результате фильтрации и прогрева ГПД через пористый коксовый слой глубина термического разложения (деструкции) материала заметно снижается (на 10-12%) [4].

Ко второму классу относятся задачи, связанные с определением внутрибаллистических характеристик РДТТ в режиме глубокого спада давления, т.е. после полного выгорания твердого топлива [5]. В этом случае по мере спада давления и температуры характеристики рабочего тела (смеси газов в камере сгорания РДТТ) все в большей степени определяются составом и свойствами ГПД теплозащитного покрытия. Для более точного прогнозирования тяги двигателя в указанный период необходимо по возможности более точно знать изменения характеристик смеси газов в камере сгорания, а следовательно, и изменение состава и свойств газообразных продуктов деструкции теплозащитных покрытий в зависимости от давления и температуры.

РПМ являются многокомпонентной системой, основу которой составляет каучук, определяющий свойства материала. Кроме того, ТЗМ содержит активные и неактивные наполнители, представляющие собой природные или синтетические неорганические соединения разных классов, технический углерод (сажу). В качестве мягчителей и пластификаторов используются продукты переработки нефтяной, лесотехнической и ряда других отраслей промышленности. Для защиты каучука от старения применяются антиоксиданты (производные фенолов и ароматических аминов). В качестве вулканизующих агентов используются сера, полисульфидные ускорители, органические перекиси, хиноны и их производные, окислы некоторых металлов. природные и синтетические смолы. В состав резиноподобных ТЗМ (их смесей) могут входить также компоненты специального назначения (например, порообразующие вещества, вещества, снижающие активность ускорителей в подготовительных процессах, красители и т.п.). Ясно, что анализ таких сложных систем и особенно продуктов их термического разложения весьма сложен и трудоемок, требует применения различных методов – как химических, так и физических.

Целью данной работы являются обобщение расчетных и экспериментальных данных о составе и свойствах газообразных продуктов деструкции РПМ и изучение способов использования известных расчетных методик для их определения.

# МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ РЕЗИНОПОДОБНЫХ ТЗМ

Описание химических и физических методов анализа каучука и других компонент резиновой смеси можно найти в известных работах [6–13].

Анализ продуктов термической деструкции производится химическими и физико-химическими методами. Анализ газов, выделяемых при термодеструкции резиноподобных ТЗМ, требует применения различных приборов, начиная от простейшего датчика теплопроводности газа до масс-спектрометра высокой степени разрешения. Анализ выделяемых газов может проводиться непрерывно или периодически. Для непрерывной регистрации данных используются масс-спектрометры. Ступенчатый анализ осуществляется с помощью газовых хроматографов. Критерием выбора метода анализа являются продолжительность анализа, избирательность, чувствительность и точность. Под чувствительностью анализа обычно понимается наименьшее количество вещества, которое еще может быть надежно обнаружено.

Наибольшей чувствительностью обладает массспектрометрия [7]. Примерно тот же порядок чувствительности имеет пиролитическая газовая хроматография [11] (для анализа требуется 0.1-0.3 мг образца). При анализе продуктов пиролиза методом инфракрасной (ИК) спектроскопии требуется уже 50-200 мг. Использование ИК-спектроскопии при анализе продуктов пиролиза возможно благодаря избирательному поглощению продуктами деструкции определенных участков ИК-спектра [9]. Для анализа используются жидкие или газообразные продукты пиролиза при температурах 823-923 К. Пиролиз целесообразно проводить в вакууме, поскольку при высоких температурах неизбежны реакции окисления, особенно для ненасыщенных полимеров. При анализе смеси углеводородов удовлетворительным считается анализ со средней погрешностью 0.6–1%.

Важным дополнением к ИК-спектроскопии может служить метод пиролитической газовой хроматографии. Это универсальный метод, позволяющий проводить количественный и качественный анализ составных частей многокомпонентных систем [11]. Он может быть применен для фракционирования. В этом случае наиболее приемлем хроматограф с пламенно-ионизационным детектором с программированным режимом нагрева, поскольку он позволяет лучше разделить высококипящие и легколетучие продукты и сокращает продолжительность анализа [6, 12].

Проблема определения состава пиролизных газов на разных стадиях разложения T3M непосредственно связана с наиболее трудной задачей определения параметров кинетики разложения теплозащитных материалов на основе полимеров. Это обусловлено тем, что механизмы процессов разложения очень сложны и могут зависеть от температурного диапазона. Кроме этого, химические реакции, протекающие при термодеструкции T3M, чувствительны к изменению внешних условий и зависят от степени разложения образца.

# АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Наиболее обширные данные по составу и свойствам продуктов пиролиза полимеров приведены в известной монографии Мадорского [13]. Кратко остановимся на данных по продуктам пиролиза полимеров, которые могут быть использованы при анализе результатов исследований состава и свойств продуктов разложения РПМ. Наиболее широко используются РПМ на основе этиленпропиленового каучука, этиленпропилендиенового каучука и на основе бутадиен-нитрильного каучука [14-17]. Отсюда следует, что представляющими интерес при определении и анализе состава газообразных продуктов деструкции резиноподобных ТЗМ являются данные по составу продуктов пиролиза следующих полимеров: полиэтилена ([-СН<sub>2</sub>- $CH_2-]_n$ ), полипропилена ([ $C_3H_6]_n$ ), полипропиленоксида ( $[-OCH(CH_3)CH_2-]_n$ ), полиэтиленоксида  $([C_2H_4O]_n)$ , бутадиенстирольного каучука  $([-CH_2 CH=CH-CH_2-]_n-[-CH_2-CR(C_6H_5)-]_m),$  бутадиеннитрильного каучука ([-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub>-[-CH<sub>2</sub>-CH(CN)-]<sub>*m*</sub>), полибутадиена ([C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>]<sub>*n*</sub>), фенольной смолы.

Далее используются обозначения, идентичные принятым в монографии [13]:  $V_{\text{пир}}$  – продукты летучие при температуре пиролиза, но нелетучие при комнатной температуре;  $V_{25}$  – продукты летучие при комнатной температуре и нелетучие при – 190°С;  $V_{-190}$  – газообразные продукты, не конденсирующиеся при температуре жидкого азота.

Содержащиеся в [13] данные по выходу фракций  $V_{\text{пир}}$  и  $V_{25}$  в зависимости от температуры пиролиза для представляющих интерес полимеров обобщены и представлены на рис. 1, 2. В интервале температур от 600 до 1500 К ГПД практически полностью состоят из фракций  $V_{\text{пир}}$  и  $V_{25}$ . Используя экстраполирование по верхней границе содержания фрак-


Рис. 1. Выход фракции  $V_{пир}$  при пиролизе полимеров (в вес. % от общего количества газообразных): 1 - полиэтилен ( $C_2H_4$ )<sub>n</sub>;  $2 - (CH_2)_n$  полиметилен (неразветвленный полиэтилен); 3 - полипропилен ( $C_3H_6$ )<sub>n</sub>; 4 - полиизобутилен ( $C_4H_8$ )<sub>n</sub>; 5 - полибутадиен ( $C_4H_6$ )<sub>n</sub>; 6 - бутадиенстирольный каучук (75% бутадиена, 25% стирола); 7 - бутадиеннитрильный каучук (70% бутадиена, 30% акрилонитрила); 8 - полиэтилен,  $(C_3H_6O)_n$ ; 10 - фенольная смола; 11 - резиноподобный материал, по данным экспериментальных исследований.

ции  $V_{\text{пир}}$  в ГПД (рис. 1), можно сделать предварительный вывод о том, что при температурах выше 1900—2100 К продукты пиролиза практически полностью будут состоять из фракций  $V_{25}$  и  $V_{-190}$ .

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГПД РЕЗИНОПОДОБНОГО ТЗМ

Экспериментальные данные по составу газообразных продуктов деструкции резиноподобных ТЗМ, используемых в высокотемпературных установках в качестве тепловой защиты, в литературе практически отсутствуют. ГНЦ "Центр Келдыша", совместно с Московским институтом теплотехники выполнены экспериментальные исследования ГПД одного из резиноподобных теплозащитных материалов (РПМ) на основе этиленпропиленового каучука. Данный РПМ близок по составу и свойствам (теплофизическим характеристикам) к известному ТЗМ Р-998 [15–17]. Использовалась экспериментальная установка, близкая по устройству и функциональным возможностям к описанной в [13] для изотермических исследований при высоких температурах. Образец исследуемого материала сбрасывается в реактор при достижении в нем нужной температуры. Нагрев образца происходил в изотермических условиях. В эксперименте измерялся объем выделившегося газа. После прекращения газовыделения проводился анализ состава, а также измерялись массовые доли твердой (остаток), жидкой (конденсат) и газовой фаз. Анализ состава газа выполнялся на хроматографе ЛХМ-8Д, на котором возможен анализ смеси органического и



**Рис. 2.** Выход фракции  $V_{25}$  при пиролизе полимеров (в вес. % от общего количества газообразных): 1-11-см. рис. 1.

неорганического происхождения с температурой кипения компонентов до 350°С. Полученные данные по составу пиролизного газа для РПМ приведены в табл. 1.

В табл. 1 приняты следующие обозначения:  $M_{\text{гпд}}$  – молекулярная масса ГПД (смеси газов), г/моль;  $g_g$  – массовая доля газообразных продуктов деструкции (сумма фракций  $V_{25}$ ,  $V_{-190}$ );  $g_f$  – массовая доля жидких составляющих в продуктах пиролиза (жидкая фаза  $V_{\text{пир}}$ );  $g_{\kappa}$  – массовая доля остатка в виде твердой фазы.

Относительная предельная погрешность определения мольных концентраций продуктов деструкции не превышает 2%. Нижние концентрационные пределы анализатора состава ГПД на хроматографе ЛХМ-8Д – 10<sup>-12</sup> г/мл.

Как следует из представленных в табл. 1 данных, при температуре 1300 К основными компонентами газовых продуктов деструкции исследуемого РПМ являются СН<sub>4</sub> (метан) и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (этилен). Суммарная массовая доля этих продуктов составляет (пересчет согласно [4]) 47.8% (СH<sub>4</sub>) + 27.8% (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)  $\approx$  75%. Отметим, что массовая доля остатка в виде твердой фазы g<sub>к</sub> удовлетворительно согласуется со значением (0.25–0.30), полученным при термогравиметрических исследованиях РПМ на дериватографе Ф. Паулика, Я. Паулика и Л. Эрдеи (Венгрия).

По мере повышения температуры молекулярная масса газовой смеси (табл. 1) уменьшается с ~38 до ~12 г/моль, что обусловлено переходом тяжелых углеводородов в более легкие. Из полученных данных следует, что в составе отобранных газов содержится незначительная массовая доля газов СО и  $H_2$ , а смесь состоит практически из химически активных углеводородов.

Следует отметить, что при давлении примерно 101 300 Па (760 мм рт. ст.) и температуре ~300 К пары  $C_5H_{10}$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_7H_{14}$ ,  $C_8H_{16}$ ,  $C_9H_{18}$ ,  $C_{10}H_{20}$ 

Vourououru*			Темпе	ература пирол	1иза, К		
Компоненты	700	800	900	1000	1100	1200	1300
H <sub>2</sub> , 2.01	0.02	0.06	0.06	0.07	0.20	0.21	0.46
CO, 28.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CO <sub>2</sub> , 44.01	—	0.02	0.03	0.01	_	—	—
CH <sub>4</sub> , 16.04	0.06	0.14	0.23	0.241	0.451	0.37	0.36
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 28.05	0.17	0.20	0.08	0.274	0.234	0.356	0.12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 30.07	0.16	0.14	0.45	0.091	0.052	0.03	0.03
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 42.08	0.24	0.22	0.08	0.212	0.041	0.02	0.015
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 44.09	0.14	0.079	0.014	0.015	0.002	—	0.005
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , 54.09	0.01	0.014	0.008	0.031	0.004	0.004	—
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 56.11	0.11	0.079	0.032	0.042	0.006	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , 58.12	0.06	0.030	0.003	0.004	_	—	_
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , 72.14	0.01	0.008	0.003	—	_	—	_
Сумма	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Массовые доли ГПД				I		I	I
$M_{ m rng}$	37.79	33.27	27.47	28.98	18.38	18.56	12.065
$g_f$	0.683	0.489	0.392	0.298	0.361	0.346	0.353
$g_g$	0.159	0.243	0.348	0.472	0.412	0.414	0.371
$g_{\kappa}$	0.158	0.268	0.260	0.230	0.227	0.240	0.276
Сумма	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Таблица 1. Состав ГПД РПМ (в мол. долях)

\* Числа - молекулярная масса компонента.

**Таблица 2.** Выход фракции  $V_{\text{пир}}$  и сумма фракций  $V_{25} + V_{-190}$  при пиролизе РПМ (в мас. % от общего количества летучих продуктов)

Vanautanuatuua	Температура, К												
ларактеристика	700	800	900	1000	1100	1200	1300						
$g_f$	0.683	0.489	0.392	0.298	0.361	0.346	0.353						
$g_g$	0.159	0.243	0.348	0.472	0.412	0.414	0.371						
$g_{\Sigma} = g_{f+} g_g$	0.842	0.732	0.740	0.770	0.773	0.760	0.724						
$(g_f/g_{\Sigma}) \times 100, \%$	81.1	66.8	53.0	38.7	38.6	45.5	48.8						
$(g_g/g_{\Sigma}) \times 100, \%$	18.9	33.2	47.0	61.3	53.3	54.5	51.2						

и т.д. являются насыщенными [18]. На это указывают и данные, полученные при анализе ГПД РПМ: в составе пиролизных газов перечисленные углеводороды практически отсутствуют. Видимо, они сконденсировались в жидкую фазу продуктов пиролиза (т.е. входят в  $V_{пир}$ ).

В табл. 2 приведены значения массовых долей (в мас. %) фракций  $V_{\text{пир}}$  и сумма фракций  $V_{25}$  и  $V_{-190}$  для РПМ, полученные пересчетом данных табл. 1.

Изменение доли фракций  $V_{\text{пир}}$  и  $V_{25} + V_{-190}$  для РПМ с ростом температуры пиролиза (рис. 1, 2) аналогично изменению доли фракций для других полимеров из [13] (данные лежат в области некоторой общей последовательности, ограниченной на рисунках пунктирными линиями-границами). Экстраполируя полученные результаты для зависимости доли фракции  $V_{\text{пир}}$  от температуры, получим, что при температурах 1600–1900 К летучие продукты РПМ полностью будут состоять из фракций  $V_{25}$ ,  $V_{-190}$ . Отметим, что обнаружить в литературе другие экспериментальные данные по составу и свойствам ГПД теплозащитных материалов, близких по составу к РПМ, не удалось. Лишь в работе [5] при расчете тяги РДТТ в режиме глубокого спада давления без указания характеристик теплозащитного материала авторы приводят для ГПД данного материала показатель адиабаты  $\alpha = 1.3$  и средний молекулярный вес газа M = 50.

# МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СОСТАВА И СВОЙСТВ ГПД

Расчетные методики, учитывающие все перечисленные в [19] особенности структуры полимеров, которые оказывают влияние на состав и свойства газообразных продуктов деструкции/пиролиза ТЗМ на их основе, в настоящее время отсутствуют. Широко известны и используются лишь методики, предназначенные для определения характеристик фазового и химического равновесия, а также химического состава произвольных систем: автоматизированная система термодинамических расчетов "Астра" [20] и пакет прикладных программ "Плазма" [21]. Эти методики и программы используются в том числе и для расчета равновесного состава газов пиролиза полимерных материалов (см., например, [22]).

Автоматизированная система термодинамических расчетов "Астра-3" предназначена для расчета параметров равновесия многокомпонентных гетерогенных высокотемпературных термодинамических систем.

Пакет прикладных программ "Плазма" [21] предназначен для расчета состава и свойств равновесной низкотемпературной (менее 2000 K) гетерогенной плазмы. Состав и свойства равновесной плазмы определяются в приближении идеального газа.

Для обеспечения возможности сопоставления с результатами экспериментальных исследований (табл. 1) расчеты (с использованием вышеупомянутых программ) состава и свойств ГПД РПМ были выполнены для пиролиза в диапазоне температур 400—1500 К при давлении 0.1 МПа (1 атм.). В качестве основных исходных данных использовались поэлементный состав РПМ, задаваемый условной формулой (в моль/кг), а также давление P и энтальпия I образования (при использовании "Плазмы") или давления P и температуры T (при использовании "Астры").

При расчетах с использованием программы "Астра-3" полагалось, что двуокись кремния и окись цинка во внутренних фазовых и химических превращениях замкнутой термодинамической системы не участвуют, т.е. остаются в виде твердого остатка (допущение:  $[SiO_2] = 0$ , [ZnO] = 0). Возможность такого допущения подтверждается экспериментальными данными пиролиза образцов РПМ: 1) твердый порошкообразный остаток состоит из двуокиси кремния – белой сажи; 2) компоненты Si и Zn в составе газообразных продуктов пиролиза не обнаружены (см. табл. 1). При проведении расчетов в рамках указанных предположений условная формула (табл. 3) пересчитывалась через исключение (полное) кремния и цинка и связанного с ними кислорода. Новый поэлементный состав определялся новой условной формулой, для которой и проводились термодинамические расчеты (по вариантам 1-3).

В табл. 3 приведены пояснения к выполненным пяти вариантам расчетов.

Дополнительные условия, определяющие варианты расчетов:

1.  $K_{\rm C} = 0$  — данное условие соответствует отсутствию образования конденсированного углерода, т.е. полагается, что углерод может быть в продуктах пиролиза лишь в связанном с другими элементами состоянии (углеводороды, CO, CO<sub>2</sub> и т.п.). Возможность данного предположения обосновывается экспериментальными данными по составу продуктов пиролиза РПМ (см. табл. 1) и других полимеров в [13]: при температурах до 1500 К атомарного углерода в газообразных продуктах не обнаруживается.

2.  $[H_2] = 0$  — условие соответствует отсутствию образования молекулярного водорода в процессе химических преобразований термодинамической системы. Расчеты с таким условием выполнялись в связи с тем, что при его отсутствии термодина-

Таблица 3. Описание вариантов расчетов

Номер варианта	Условия расчета	Программа расчета	Условная формула РПМ
1	Без ограничений	"Астра-3" [20]	$C_{54.2246}H_{218.341}O_{5.4943}$
2	$K_{\rm C} = 0$		$S_{1.1736}N_{0.2216}$
3	$K_{\rm C} = 0,  [{\rm H}_2] = 0$		
4	Поэлементный состав РПМ согласно исходной условной формуле	"Плазма" [21]	$\begin{array}{c} C_{50.3428}H_{98.8102}O_{9.6805}\\ S_{0.5309}N_{0.1003}Si_{3.3893}Zn_{0.4165} \end{array}$
5	Вариант 4 с условием $K_{\rm C} = 0$		<i>I</i> = -4.3447 × 10 <sup>3</sup> кДж/кг

Таблица 4. Зависимость массовой доли Z конденсированного углерода от температуры

<i>Т</i> , К	1300	1200	1100	900	800	700	600	500
Ζ	0.5772	0.5711	0.5588	0.4296	0.2771	0.1370	0.0614	0.0346

мические расчеты (варианты 1 и 4 ниже, рис. 3а) дают значительный выход водорода, но это не соответствует экспериментальным данным при пиролизе РПМ (табл. 1) и полимеров в [13].

Отметим, что в случае расчетов по варианту 1, когда не использовалось условие  $K_{\rm C} = 0$ , был получен достаточно высокий выход конденсированного углерода (табл. 4).

В расчетах работы [22] при разложении этиленпропиленового каучука получено еще более высокое значение массовой доли углерода в продуктах разложения: при температурах 500–1300 К содержание изменяется от 0.4 до ~0.85.

Для более глубокого анализа при сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными были выполнены расчеты по вариантам 2–5.

Результаты расчетов в части содержания отдельных элементов в смеси ГПД РПМ представлены на рис. 3, 4. На рисунках приведены результаты расчетов для всех вариантов (см. табл. 3) в случае, когда содержание контролируемого элемента было заметным. Результаты расчетов приводятся в мольных долях элемента от суммы летучих продуктов. На рисунках также отмечены экспериментальные данные согласно табл. 1 и результаты расчетов из [22].

Следует отметить следующую особенность, вытекающую из сравнения расчетов по программам "Астра-3" и "Плазма": результаты расчетов по варианту 1 ("Астра-3") и варианту 4 ("Плазма") мольных долей  $H_2$  и  $CH_4$  в продуктах пиролиза практически совпадают (рис. 3а, 3б), а мольные доли CO и CO<sub>2</sub> в этих вариантах близки (рис. 3г, 3д).

Сопоставление полученных в процессе расчетов данных по составу летучих продуктов пиролиза ТЗМ с результатами экспериментальных исследований в табл. 1 показало их качественное согласование. Как и в экспериментах, в расчетах также ос-



**Рис. 3.** Изменения мольных долей  $H_2$  (а),  $CH_4$  (б),  $C_2H_4$  (в), CO (г),  $CO_2$  (д) в ГПД РПМ в зависимости от температуры по различным данным: *1* – эксперимент, *2* – результаты расчета по варианту 1, *3* – варианту 2, *4* – 3, *5* – 4, *6* – 5, *7* – данные [22].



**Рис. 4.** Изменение молекулярной массы  $M_{\Gamma}$  ГПД РПМ: I-7- см. рис. 3.

новными компонентами продуктов деструкции T3M являются  $CH_4$  и  $C_2H_4$ . В то же время, как это следует из данных рис. 36, 3в, в количественном отношении расчетные и экспериментальные данные заметно отличаются. Для  $CH_4$  можно отметить и качественное различие зависимостей от температуры: в расчетах с ростом температуры доля  $CH_4$  падает, в эксперименте — растет (рис. 36).

Существенно отличаются и данные по содержанию окиси углерода СО. Экспериментальные данные практически на порядок меньше, чем результаты термодинамических расчетов по всем вариантам (рис. 3г).

Двуокись углерода  $CO_2$  в продуктах пиролиза присутствует (рис. 3д) согласно расчетам — в области температур до ~900 К, согласно экспериментальным данным — до температур ~1100 К. Количество  $CO_2$  в продуктах пиролиза не превышает 0.04 мол. доли. Отмечается количественное согласование расчетных (по вариантам 2, 3 и 5) и экспериментальных данных, но максимум (в содержании  $CO_2$ ) по экспериментальным данным достигается при температурах на 200–300 градусов выше, чем в расчетах.

Удовлетворительное согласование экспериментальных данных и расчетных в части молекулярной массы газообразных продуктов пиролиза (рис. 4) имеет место лишь для расчетных вариантов 4 и 5 ("Плазма"). При этом следует отметить, что молекулярная масса в эксперименте фактически определена не для всей суммы летучих продуктов пиролиза, а лишь для фракции  $V_{25}$ . Возможно, этим и объясняется различие.



**Рис. 5.** Изменение теплоемкости газообразных продуктов пиролиза с ростом температуры: *1*-7 – см. рис. 3.

Одной из важных характеристик пиролизных газов является их теплоемкость (используется при определении скорости прогрева и разрушения теплозащитного покрытия при решении соответствующей задачи теплопроводности) [1, 4]. На рис. 5 представлены теплоемкости (замороженные) газообразных продуктов деструкции, полученные для всех вариантов расчетов, а также рассчитанные согласно экспериментальному составу продуктов пиролиза (см. табл. 1). При расчетах в последнем случае использовались молярные теплоемкости углеводородов (и других компонентов) при разных температурах согласно справочникам [23, 24].

Теплоемкости, наиболее близкие к полученным для экспериментального состава продуктов пиролиза РПМ, имеют место при расчетах по вариантам 2, 3 (рис. 5). Экспериментальные значения теплоемкости ГПД РПМ удовлетворительно согласуются с расчетными для этиленпропиленового каучука [22].

Во всех вариантах расчетов 1–5 показатель адиабаты ГПД РПМ, лежащий в диапазоне 1.15–1.25, удовлетворительно согласуется с данными [5].

На сложность расчетного определения состава и свойств ГПД и неоднозначность получаемых результатов в части их теплофизических характеристик указывает также сравнение результатов настоящих расчетов с результатами расчетов, приведенными в работе [22]. Авторы [22] пользовались программным комплексом "Астра-4" для расчетов этиленпропиленового каучука, на основе которого был изготовлен и РПМ. Условная формула данного каучука в [22] взята в виде  $C_{52}H_{104}$ .

Результаты термодинамических расчетов [22] равновесного состава газов пиролиза этиленпропиленового каучука также приведены на рис. 3а, 3б и 4.

Отметим, что, согласно расчетам [22], ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в продуктах пиролиза этиленпропиленового каучука появляется при температурах выше 2500 К, а атомарный водород — при температурах выше 3000 К.

Для определения, какой из вариантов термодинамических расчетов и при какой базе исходных данных дает более достоверные результаты по составу и свойствам газообразных продуктов деструкции РПМ, требуются дальнейшие расчетные и экспериментальные исследования и их сопоставление не только при различных температурах, но и давлениях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован состав газообразных продуктов пиролиза теплозащитного резиноподобного материала на основе этиленпропиленового каучука.

Из приведенных расчетных и экспериментальных данных следует, что в зоне пиролиза (при температурах до 1300 К) газообразные продукты термического разложения (фракция  $V_{25}$ ) ТЗМ на основе этиленпропиленового каучука (РПМ) состоят в основном из газов H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Содержание двуокиси углерода CO<sub>2</sub> в продуктах пиролиза РПМ не превышает 0.04 мол. доли. Окиси углерода в продуктах пиролиза РПМ содержится не более 0.05 мол. доли.

При термической деструкции РПМ в диапазоне температур 600—1600 К значительная часть (от 40 до 80 вес. %) образующихся летучих продуктов состоит из фракции  $V_{\text{пир}}$  с высокой средней молекулярной массой (от 400 до 800 г/моль).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Губертов А.М., Миронов В.В., Волкова Л.И. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / Под ред. Коротеева А.С. М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
- 2. *Миронов В.В., Толкач М.А.* Термическая деструкция резиноподобных теплозащитных материалов под слоем конденсированной фазы // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 269.
- 3. Кошлаков В.В., Миронов В.В., Чумакин К.А., Толкач М.А. Экспериментальные исследования разбросов теплозащитных характеристик резиноподобной теплозащиты // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 266.
- Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита / Под ред. Лыкова А.В. М.: Энергия, 1976. 396 с.
- Каванаух Д.Дж., Никольс К.К. Газовыделение и прогнозирование тяги после отсечки твердотопливного ракетного двигателя инерционной верхней ступени. Перев. № СГ-80077 // AIAA/SAE/ASME 16th Joint Propulsion Conf. Hartford, June 30–July 2, 1980. С. 1.
- 6. *Малышев А.И., Помогайло А.С.* Анализ резин. М.: Химия, 1977.

- Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. Уч. пособ. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2008. 130 с.
- Методы анализа и контроля производства, применяемые в резиновой промышленности. М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1967. 108 с.
- 9. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Техносфера, 2013. 696 с.
- 10. *Пилоян Г.О., Вальяшихина Е.П.* Термический анализ минералов. В кн.: Термоаналитические исследования в современной минералогии. М.: Наука, 1970.
- 11. Алексеева К.В. Пиролитическая газовая хроматография. М.: Химия, 1985. 256 с.
- Логутов В.И. Детекторы для газовых хроматографов. Ч. 1. Выбор детектора, подготовка к работе и оценка состояния хроматографа по основным характеристикам детектора. Уч.-метод. пособ. Нижний Новгород: ННГУ, 2017. 52 с.
- 13. Мадорский С. Термическое разложение полимеров. Перев. с англ. М.: Мир, 1967.
- 14. Конструкции ракетных двигателей на твердом топливе / Под общ. ред. Лаврова Л.Н. М.: Машиностроение, 1993. 215 с.
- 15. *Губертов А.М., Миронов В.В., Голлендер Р.Г. и др.* Процессы в гибридных ракетных двигателях / Под ред. Коротеева А.С. М.: Наука, 2008. 405 с.
- 16. *Полежаев Ю.В., Фролов Г.А.* Тепловое разрушение материалов / Под ред. Скорохода В.В. Киев: Издво ИПМ НАНУ, 2005. 288 с.
- Санин Ф.П., Кучма Л.Д., Джур Е.О., Санин А.Ф. Твердотопливные ракетные двигатели. Материалы и технологии. Днепропетровск: Изд-во Днепропетровск. ун-та, 1999. 318 с.
- 18. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
- Динзбург Б.Н., Барамбойм Н.К., Казаченко В.П. Влияние структуры полимера и параметров смешивания при модифицировании каучуков методом "совмещенного синтеза // Высокомолекулярные соединения. 1975. № 9. С. 2023.
- 20. *Трусов Б.Г.* Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Инженерный вестник: электрон. науч.-техн. журн. 2012. № 8. 77-48211/483186.
- Чернов Ю.Г., Сахаров Б.Б., Гуревич М.И., Веретенов В.Ю. Пакет прикладных программ "Плазма" (ППП "Плазма"): Крат. описание и инструкции. М.: ИАЭ, 1981. 56 с. https://search.rsl.ru/ru/record/ 01001070152
- 22. Страхов В.Л., Атаманов Ю.М., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н. Математическое моделирование высокотемпературных теплофизических характеристик резиноподобных теплозащитных материалов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 528.
- 23. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
- 24. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. В 4-х т. / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Наука, 1978–1982.

УДК 536.2;536.421.4

# ЗАКАЛКА ЖИДКОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКИ

© 2021 г. В. С. Дождиков<sup>1, \*</sup>, А. Ю. Башарин<sup>1, \*\*</sup>, П. Р. Левашов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: vdozh@mail.ru \*\*E-mail: abasharin@bk.ru Поступила в редакцию 22.03.2021 г. После доработки 28.05.2021 г. Принята к публикации 29.05.2021 г.

Впервые получен аморфный углерод при закалке жидкого углерода. Реализация лазерного плавления чешуек графита, напрессованных на алмазную подложку, позволила осуществить схему падения капли жидкого углерода на холодный алмаз. Алмаз обеспечивал быстрое охлаждение полученного расплава за счет своей уникально высокой теплопроводности. Скорость закалки является одним из важнейших параметров, влияющих на образование и свойства аморфных материалов. Для расчета реальных значений скорости закалки, полученных в эксперименте, решено нестационарное одномерное уравнение теплопроводности с учетом геометрических размеров экспериментальных образцов. Получено распределение скоростей закалки жидкого углерода в диапазоне  $10^{14}-10^{12}$  K/с в зависимости от расстояния до подложки. Результаты исследований показали, что алмаз может служить уникальной закалочной средой для жидкого углерода с экстремально высокой температурой 5000– 6000 K.

DOI: 10.31857/S0040364421050045

# **ВВЕДЕНИЕ**

Аморфный углерод (а-С) вызывает огромный интерес у исследователей во всем мире благодаря его уникальным физическим свойствам [1]. Он обладает широким спектром применений, начиная от низкотеплопроводных теплозащитных экранов [2, 3] на основе а-С с малой плотностью и заканчивая высокотвердыми химически инертными и оптически прозрачными покрытиями [4, 5] и магнитными системами хранения информации [6]. Исследования а-С осложняются трудностями, возникающими при описании и анализе его структуры [7], поскольку у него, как и у любого аморфного материала, нет определенной кристаллической решетки, и по своей природе он является метастабильным материалом. Известные экспериментальные методы получения а-С-пленок основаны на осаждении высокоэнергетических ионных или атомных пучков [1] и лазерном нагреве графита.

В настоящих экспериментах исследовано поведение расплава графита на поверхности холодной алмазной подложки при его охлаждении и затвердевании вблизи тройной точки углерода графит—жидкость—пар. Для этого дисперсный графит был нанесен на алмазную подложку и расплавлен лазерным импульсом. После эксперимента было обнаружено, что поверхность алмазной подложки на некоторых участках покрыта а-С. Причем сама алмазная подложка в этих местах осталась практически неповрежденной. Предполагается, что а-С мог образоваться в результате закалки жидкого углерода на поверхности холодной алмазной подложки.

Известно, что в основе многих методов получения новых материалов с уникальными свойствами лежит как раз закалка из жидкого состояния [1, 8, 9]. Несмотря на то, что жидкий углерод детально исследовался в литературе, например в [10–13], постановка эксперимента с закалкой жидкого углерода была осуществлена впервые.

Незначительное количество а-С, образовавшегося при закалке жидкого углерода в эксперименте, не позволило применить имеющиеся в распоряжении инструментальные средства для детального изучения его структуры, поэтому для этого использовалось компьютерное моделирование. Существуют разные методы для моделирования аморфных систем, но одним из самых популярных методов компьютерного моделирования а-С является молекулярно-динамическая закалка жидкого углерода [1]. Как известно [1], скорость закалки – это один из определяющих параметров для получения модельного а-С в методе молекулярной динамики (МД), существенно влияющий на его свойства. Оценка скорости закалки позволяет не только лучше понять механизмы возникновения той или иной структуры а-С, но, возможно, поможет спланировать дальнейшие эксперименты по созданию а-С.



**Рис. 1.** Изображение межфазной границы алмаз–а-С, полученное в просвечивающем микроскопе высокого разрешения; на вставках – обработка изображений методами быстрого преобразования Фурье: (а) – для области а-С, (б) – для алмаза.

В данной работе выполнена оценка скорости закалки путем решения одномерного нестационарного уравнения теплопроводности для двухслойной модели алмаз—жидкий углерод с учетом реальных размеров объектов, участвующих в экспериментах. Используя методы МД и полученные таким образом скорости закалки, можно численно воспроизвести модельные образцы а-С. Предполагается, что свойства модельных образцов а-С достаточно близки к свойствам реального а-С, полученного в экспериментах.

# ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ЗАКАЛКЕ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА

Эксперименты проводились на базе экспериментальной установки [10]. Исследовался специально изготовленный двухслойный образец, состоящий из алмазной подложки с напрессованными на нее чешуйками дисперсного графита. Такие чешуйки формировались путем измельчения в вибрационной мельнице высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Двухслойный образец помещался в газостат, наполненный гелием с давлением 25 МПа. Со стороны графита в пятне диаметром около 1 мм образец облучался импульсом Nd твердотельного лазера с длиной волны 1.06 мкм, длительностью 0.4 мс и энергией ~3 Дж. Под воздействием импульса лазера происходило плавление дисперсного графита. Затем из-за контакта жидкого углерода с холодной алмазной подложкой при комнатной температуре происходила его закалка. Рекордно высокая теплопроводность алмаза, превышающая для природного алмаза при комнатной температуре 2000 Вт/(м К) [14], и существенно больший объем холодного алмаза по сравнению с объемом капли жидкого углерода обеспечили реальную закалку жидкой капли углерода вблизи границы алмаз—жидкий углерод. Методом микроспектроскопии комбинационного рассеяния было обнаружено [15], что переплав графита, затвердевшего на поверхности изначально холодной алмазной подложки, представляет собой а-С.

Кроме микроспектроскопии комбинационного рассеяния, были проведены дополнительные исследования структуры застывшего жидкого углерода методом просвечивающей микроскопии. В просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения TITAN 200/300 проводились исследования тонких слоев, вырезанных из экспериментального образца в направлении. перпендикулярном алмазной подложке, с использованием техники "фрезерования" сфокусированным ионным пучком [16]. Данные исследования также подтвердили наличие областей с аморфной структурой. Галло на фурье-образе, показанное на рис. 1а, подтверждает спектроскопические данные об аморфизации переплавленного углерода вблизи поверхности алмаза. От подложки, контактировавшей с переплавом, получены только точечные рефлексы алмаза (фурье-образ на рис. 1б). Это свидетельствует о том, что алмаз не был графитизирован. Энергия активации спонтанной графитизации алмаза при T > 2000 К скачкообразно уменьшается, что приводит к взрывоподобной деструкции алмаза [17]. Очевидно, что температура алмаза в эксперименте была ниже данного значения.

# МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКАЛКИ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА

Для изучения процесса закалки и образования а-С авторами были проведены многочисленные расчеты с помощью МД-моделирования экспериментов [15, 18, 19], но эти расчеты не позволили воссоздать структуры а-С, полученные экспериментально.

Были предприняты попытки воспроизвести в рамках МД-расчетов закалку тонкого слоя жидкого углерода на холодной алмазной подложке [18, 19] в двухслойной ячейке моделирования: алмаз-жидкий углерод. В работе [18] в ячейке моделирования было всего 20328 атомов углерода, в [19] ячейка моделирования была существенно больше и состояла из 90852 атомов, что позволило уточнить скорость закалки, рассчитанную в [18]. Скорость закалки, полученная в [19], уменьшалась с  $1.0 \times 10^{15}$  до  $5.4 \times 10^{13}$  К/с по мере удаления от поверхности контакта слоя жилкого углерода с алмазом. Толщина слоя жидкого углерода в [19] составила 0.01 мкм, тогда как в реальном эксперименте она была примерно 0.1 мкм, т.е. в 10 раз больше. Поэтому полученные в [19] значения скорости закалки должны быть дополнены расчетами для реальной толщины слоя жидкого углерода, образованного в эксперименте при расплаве графита лазерным импульсом. Использовать при МД-моделировании реальные размеры объектов, как в эксперименте, где был получен а-С, — на сегодняшний день достаточно сложная задача, требующая очень большого времени моделирования и огромных вычислительных ресурсов.

# РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Оценка скорости закалки получена на макроскопическом уровне путем численного решения нестационарного уравнения теплопроводности в одномерной постановке для двух соприкасающихся плоских слоев: алмазной подложки и жидкого углерода (рис. 2).

Алмаз – оптически прозрачный материал в широкой области спектра излучения. Поэтому в начальный момент закалки граница жидкого углерода на алмазной подложке остывает из-за радиационного и кондуктивного теплообмена (KT). Это приводит к очень быстрому снижению температуры поверхности жидкого углерода, примыкающей к подложке, и превращению жидкого углерода в тонком поверхностном слое в а-С. Как показал анализ моделирования [18], температура приграничного слоя жидкого углерода снижается за 1 пс до 1500 К благодаря очень высокому коэффициенту теплопроводности алмаза (даже без учета радиационной составляющей теплового потока). В реальных условиях радиационно-кондуктивного теплообмена приграничный слой жидкого углерода остывает за время менее 1 пс до температуры не более 1500 К и дальнейшее остывание приграничного слоя происходит, в основном, путем КТ. Поскольку сам жидкий углерод – оптически непрозрачный материал [20], то температурные поля внутри слоя жидкого углерода во время его закалки определяются только кондуктивной теплопроводностью. Таким образом, радиационная составляющая влияет только на температуру приграничного слоя жидкого углерода и только в самый начальный момент закалки. Это позволяет упростить задачу и сосредоточиться только на решении задачи КТ.

Форма лазерного импульса, облучающего образец, в относительных единицах приведена в [10]. Длительность лазерного импульса была примерно 400 мкс. В работе [10] импульсом энергии лазера плавился образец ВОПГ. В экспериментах, описанных в настоящей статье, происходило плавление "островка", образованного из напрессованных на алмазную подложку чешуек из ВОПГ. Полагается, что поскольку излучательная и отражательная способности в обоих случаях примерно одинаковы, то термограммы, подробно описанные в [10], можно в начальном приближении использовать и для анализа процесса плавления при лазерном нагреве, описанном в данной статье.

Динамика нагрева была следующей. Примерно через 100 мкс после начала облучения мощ-



Рис. 2. Схема, иллюстрирующая одномерную постановку задачи нестационарного КТ.

ность лазерного импульса достигала максимума и затем плавно снижалась. Плавление на поверхности напрессованных чешуек дисперсного графита происходило примерно через 120-150 мкс после начала воздействия лазерным импульсом. Плато плавления на поверхности составило примерно 50-80 мкс. После начала плавления на поверхности волна плавления распространялась вглубь островка из чешуек. Из-за низкой теплопроводности дисперсного графита тепловая волна хоть и опережала немного волну плавления, но не успевала прогревать алмаз до прихода волны плавления. В некоторый момент времени плавление достигало поверхности алмазной подложки, и сразу начиналась "лавинная" закалка жидкого углерода. По сути, такой ход эксперимента можно представить как падение капельки жидкого углерода на поверхность холодной алмазной подложки. В процессе закалки мощность лазерного импульса была ниже своего максимального значения [10] и компенсировала в какой-то степени отток тепла с поверхности. Поэтому в первом приближении считалось, что свободная поверхность слоя жидкого углерода во время закалки была адиабатной - граничные условия второго рода:  $\partial T/\partial x = 0$  (см. рис. 2).

Нестационарное одномерное уравнение теплопроводности без внутренних источников тепла и при условии постоянства коэффициента теплопроводности имеет хорошо известный вид [21]

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},\tag{1}$$

где  $\lambda = \text{const} - \text{коэффициент теплопроводности},$  $<math>\rho - \text{плотность}, c - \text{удельная теплоемкость}. Ско$ рость закалки для произвольной координаты*x*  $определяется как <math>\partial T/\partial \tau$ .

Геометрические размеры в постановке задачи соответствовали реальным размерам объектов в эксперименте. Толщина алмазной подложки – 1 мм, слоя жидкого углерода – 0.1 мкм (см. рис. 2). На свободной поверхности алмазной подложки – граничные условия первого рода, т.е.

2021

 $T_1 = 300 \text{ K}$ , а на свободной поверхности слоя жидкого углерода – граничные условия второго рода:  $\partial T/\partial x = 0$ . Полагалось, что жидкий углерод имеет хороший контакт с подложкой, а контактное сопротивление между слоями принималось равным  $r_c = 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ K/BT}$ . В начальный момент времени слои изотермичны, причем жидкий углерод имеет температуру 6000 К. а алмазная подложка – 300 К. Выбор начальной температуры жидкого слоя углерода можно объяснить двумя причинами. Во-первых, чтобы иметь возможность сравнить результаты расчетов со скоростями закалки, полученными в [19], где начальная температура была 6500 К. А вовторых, по последним данным верхний диапазон температуры плавления графита, определенный экспериментально, составляет 6300-6500 К [22].

На сегодняшний день в литературе почти нет данных о физических свойствах жидкого углерода. Это объясняется, с одной стороны, сложностью проведения эксперимента при очень высоких температурах (5000-6000 К), а с другой отсутствием математической модели, адекватно описывающей жидкий углерод. Последнее, скорее всего, обусловлено очень сложной и плохо изученной структурой жидкого углерода и отсутствием надежных экспериментальных данных для построения модели. В работе [23] предполагалось. что жилкий углерод имеет металлическую природу. На основе теории жидких металлов были получены следующие свойства жидкого углерода:  $\lambda = 290$  Вт/(м K),  $c = 2167 \ Дж/(кг K)$ ,  $\rho =$ = 1600 кг/м<sup>3</sup>. В экспериментальной работе [24] приведены данные для удельной теплоемкости жидкого углерода *c* = 4000 Дж/(кг К). Авторы [25] на основании экспериментальных данных и математической модели сделали оценку коэффициента теплопроводности для жидкого углерода примерно  $\lambda = 5 \text{ Br}/(\text{м K})$ , что почти в 60 раз меньше значения теплопроводности, приведенного в [23]. Оценки в [19] дают значение около 90 Вт/(м К). По-видимому, значение коэффициента теплопроводности  $\lambda = 290$  Вт/(м K), полученное в [23], завышено. Как показано в обзоре [26], коэффициент теплопроводности углеродных материалов сильно зависит от структуры и минимальные значения λ характерны для неупорядоченных структур, например для a-C  $\lambda = 2$  Bt/(м K) при температуре 500 К.

Входящие в уравнение теплопроводности физические свойства ( $\lambda$ ,  $\rho$ , c) алмаза взяты из литературных данных при температуре 300 К. Для алмаза:  $\lambda = 2000$  Вт/(м K) [27], c = 518.75 Дж/(кг K) [28],  $\rho = 3515$  кг/м<sup>3</sup>. На первом этапе для решения задачи КТ использовались следующие физические свойства жидкого углерода:  $\lambda = 5$  Вт/(м K) [25], c = 2300 Дж/(кг K) [23, 24],  $\rho = 1200$  кг/м<sup>3</sup> [29]. Предполагалось, что при переходе жидкого углерода в аморфное состояние физические свойства не изменяются, и считалось, что они не зависят от температуры. Строго говоря, в реальной системе такие предположения неверны, но здесь считается, что для оценки скорости закалки на макроуровне такой подход вполне допустим.

Задача, описываемая нестационарным дифференциальным уравнением теплопроводности (1). решалась численным метолом. По сути, исхолное дифференциальное уравнение, граничные и начальные условия задачи были заменены системой алгебраических уравнений (дискретными аналогами). Двухслойная система (алмазная подложкажидкий углерод) была разделена на элементы (контрольные объемы), в каждом элементе выбрана основная узловая точка. Считалось, что температура контрольного объема равна температуре основной узловой точки. Алмазная подложка была разбита на два контрольных объема одинаковой толшины, причем две основные узловые точки 1 и 2 размещались на границах подложки (см. рис. 2). Точка 1 находилась на свободной поверхности подложки, а точка 2 на поверхности, граничащей с жидким углеродом. На границе жидкого углерода, примыкающей к подложке, введена дополнительная узловая точка 3. Эта точка позволяла контролировать температуру на границе жидкого углерода с алмазной подложкой со стороны жидкого углерода. Граница между точками 2 и 3 характеризовалась контактным сопротивлением r. Слой жидкого углерода был разбит на 11 контрольных объемов равной толщины. Основные узловые точки с 4 по 14 располагались в геометрических центрах контрольных объемов слоя жидкого углерода. Такое разбиение сделано, прежде всего, для исследования температурных полей именно в слое жидкого углерода.

Для численного решения уравнения (1) выбрана неявная конечно-разностная схема [30]. Несмотря на некоторое усложнение решения системы алгебраических уравнений, неявная конечноразностная схема абсолютно устойчива и позволяет использовать любой шаг по времени. Это очень важно, поскольку процесс закалки, когда весь объем жидкого углерода переходит в а-С, происходит всего за 2 нс. Поэтому в данной задаче использовался шаг по времени 0.050 нс (5  $\times$  10<sup>-11</sup> с). Для всех узловых точек на основании уравнений теплового баланса были рассчитаны коэффициенты, входящие в систему дискретных уравнений, которая может быть представлена в виде трехдиагональной матрицы. Для решения такой матрицы использовался метод прогонки. Трехдиагональная матрица преобразуется в двухдиагональную, состоящую из прогоночных коэффициентов. Расчет прогоночных коэффициентов проводился в процессе прямой прогонки, при этом определялась температура в последней узловой точке. Температуры в остальных узловых точках определялись в процессе обратной прогонки. На каждом шаге по времени рассчитывался дискретный профиль температур. Процесс расчета останавливал-

6000 5500



**Рис. 3.** Изменение профиля температуры в слое жидкого углерода в течение 0.40 нс с начала закалки:  $1 - \tau = 0$  нс, 2 - 0.05, 3 - 0.10, 4 - 0.15, 5 - 0.20, 6 - 0.25, 7 - 0.30, 8 - 0.35, 9 - 0.40.

ся, когда разность температур для двух соседних шагов по времени в четвертой узловой точке не превышала 0.01 К.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов представлены в виде графиков на рис. 3–5. На рис. 3 показан начальный этап закалки в период от 0 до 0.4 нс с момента начала закалки. На рис. 4 показан этап закалки от 0 до 1.8 нс с начала закалки, когда практически весь слой жидкого углерода превращается в а-С. Поскольку толщина слоя жидкого углерода в 10000 раз меньше толщины алмазной подложки, то для удобства представления профилей температуры в жидком углероде по оси абсцисс выбран диапазон от 999.94 до 1000.1 мкм. В момент времени  $\tau = 0.00$  нс на рис. 3 и 4 виден исходный профиль температуры в двухслойной системе. Хорошо видно, что из-за большого объема холодной алмазной подложки и высокого значения коэффициента теплопроводности алмаза температура на границе алмаза во время закалки практически не повышается. Температура жидкого углерода на границе с подложкой мгновенно опускается до достаточно низких значений. Происходит как бы скачок температуры, после которого запускается процесс закалки жидкого углерода. Примерно через 0.35 нс (рис. 3) с начала закалки фронт охлаждения доходит до свободной поверхности жидкого углерода, и закалка начинает идти во всем его объеме. Если считать, что при температуре 3000 К жидкий углерод превращается в а-С [31], то, как видно из рис. 4, практически весь объем жидкого углерода переходит в аморфное состояние за время примерно 1.80-2.00 нс, считая с начала закалки.



**Рис. 4.** Изменение профиля температуры в слое жидкого углерода в течение 1.80 нс после начала закалки:  $1 - \tau = 0$  нс, 2 - 0.20, 3 - 0.40, 4 - 0.60, 5 - 0.80, 6 - 1.00, 7 - 1.20, 8 - 1.40, 9 - 1.60, 10 - 1.80.

На рис. 5 показан график изменения скорости закалки для середины слоя жидкого углерода. Хорошо виден короткий начальный участок, когда скорость возрастает до 3 × 10<sup>12</sup> K/c.

Далее скорость закалки начинает экспоненциально уменьшаться и снижается до нуля через 16.5 нс. Поскольку через 1.80-2.00 нс весь слой жидкого углерода превращается в a-C, из рис. 5 можно сделать вывод, что во время закалки жидкого углерода скорость закалки в середине слоя на расстоянии 0.05 мкм от алмазной подложки не опускается ниже  $10^{12}$  K/c. Если проанализировать изменение скорости закалки вдоль слоя жидкого углерода при расстояниях от подложки менее 0.05 мкм, то оказывается, что примерно на расстоянии 0.02 мкм скорость закалки увеличивается до  $10^{13}$  K/c. На расстоянии 0.005 мкм скорость увеличивается примерно до  $10^{14}$  K/c. При



Рис. 5. Изменение скорости закалки в середине слоя жидкого углерода.

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

расстояниях более 0.05 мкм скорость закалки сохраняется примерно на уровне 10<sup>12</sup> К/с, немного снижаясь по мере приближения к свободной границе жидкого углерода, максимально удаленной от границы с алмазом (см. рис. 2).

В настоящей работе температура поверхности алмаза практически не изменялась, хотя в [18] показано, что она достигает 1500 К. Это противоречие объясняется следующими причинами. Поскольку целью исследования были температурные поля именно в слое жидкого углерода, то этот слой был разбит на 11 контрольных объемов равной толщины, а алмазная подложка всего на два контрольных объема одинаковой толщины по 0.5 мм. Поэтому температура  $T_2$  в контрольной точке 2 на границе алмазной подложки (см. рис. 2) является не температурой граничной поверхности, а некоторой средней температурой слоя алмаза толщиной 0.5 мм. Причем этот слой контактирует с соседним слоем толщиной 0.5 мм с постоянной температурой  $T_1 = 300 \text{ K} - \text{граничные условия первого рода}$ на свободной поверхности алмазной подложки. Изза очень высокого значения коэффициента теплопроводности алмаза – 2000 Вт/(м К) – разница между средней температурой  $T_2$  и средней температурой  $T_1$  очень мала. По сути,  $T_2 \rightarrow T_1 = 300$  К. Можно считать, что это допущение не привело к искажению результатов расчетов, поскольку скорости закалки, полученные в данной работе, хорошо согласуются с расчетами [19].

Таким образом, как показали расчеты на макроуровне, скорость закалки увеличивается с  $10^{12}$  до  $10^{14}$  К/с по мере приближения к границе жидкий углерод—алмаз. С учетом полученной зависимости скорости закалки внутри слоя жидкого углерода результаты континуального моделирования хорошо согласуются с результатами атомистического МД-моделирования двухслойной ячейки [19]. Как показано в [19], скорость закалки жидкого углерода на расстоянии 0.01 мкм от границы с алмазной подложкой составляла 5.4 ×  $10^{13}$  К/с, а при приближении к границе, примерно на расстояниях не более 0.005 мкм, скорость закалки увеличивалась до  $10^{14}$ — $10^{15}$  K/с.

# СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ

На сегодняшний день в литературе есть, пожалуй, только одна работа [31], где для оценки скорости закалки жидкого углерода используются методы теории теплопроводности. В этой работе фактически изложены физические основы закалки жидкого углерода в экспериментах по получению а-С при осаждении ионов углерода с достаточно большой энергией на холодную подложку из а-С. Автор [31] рассмотрел образование локальных "всплесков" температуры при соударении ионов с энергией от 40 до 400 эВ с поверхностью подложки. При проникновении ионов вглубь подложки происходит практически мгновенное плавление углерода (за время, существенно меньшее 1 пс) и последующее быстрое охлаждение с превращением в а-С. Такой процесс может происходить, например, при применении технологии нанесения алмазоподобных аморфных покрытий на изделия во время плазменного импульсного распыления графита в вакуумной камере. На основе использования комбинации МД и аналитических методов теории теплопроводности в [31] была получена достаточно высокая скорость закалки жидкого углерода, примерно равная 2 × 10<sup>16</sup> K/c. Для сравнения при получении аморфных металлов и сплавов типичные скорости закалки – 106–1010 К/с. Характерные геометрические размеры объектов в [31] составляют 0.6-1.2 нм, что существенно меньше характерных размеров в данных экспериментах. Для сравнения в [18] толщина жидкого слоя углерода составляла примерно 4 нм, а скорость закалки была около  $10^{15}$  K/c, что неплохо согласуется с работой [31].

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оригинальная постановка эксперимента позволила получить a-C методом закалки жидкого углерода на холодной алмазной подложке. Благодаря использованию дисперсного, а не сплошного образца графита, удалось реализовать схему падения капли жидкого углерода на холодную подложку. Несмотря на экстремально высокую температуру жидкого углерода (примерно 5000 К), удивительным фактом явилось то, что алмаз играет роль закалочной среды и, благодаря своим уникальным физическим свойствам, не разрушается при взаимодействии с жидким углеродом.

Использование при постановке задачи нестационарного КТ расчетной схемы с размерами, соответствующими реальным размерам образцов, исследованных в эксперименте, позволило получить оценку скоростей закалки жидкого углерода на холодной алмазной подложке.

Рассчитанные профили температуры в слое жидкого углерода толщиной 0.1 мкм, приведенного в соприкосновение с алмазной подложкой комнатной температуры толщиной 1 мм, позволили установить, что скорость закалки жидкого углерода изменялась в зависимости от удаления от границы алмаз—жидкий углерод. На расстоянии 0.005 мкм скорость закалки была максимальной –  $10^{14}$  K/c, затем на расстоянии 0.02 мкм она снижалась до  $10^{13}$  K/c, и далее, по мере удаления от границы – на расстояниях более 0.05 мкм – скорость закалки достигала наименьшего значения  $10^{12}$  K/c. Уменьшение скорости закалки в жидком углероде по мере удаления от границы с

алмазом может привести к неоднородности структуры полученного в эксперименте a-C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-00460-21-00) и связана с разработкой базовых принципов получения новых материалов и исследованием проблемы поведения метастабильного алмаза под воздействием сверхвысоких температур. Благодарим М.Ю. Преснякова и А.Л. Васильева (НИЦ "Курчатовский институт", Москва) за исследование образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marks N.A. Amorphous Carbon and Related Materials // Computer-based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties: Beyond Nanotubes. Carbon Materials: Chemistry and Physics / Eds. Colombo L., Fasolino A. V. 3. Ch. 5. Berlin: Springer, 2010. P. 129.
- Tran H.K., Johnson C.E., Rasky D.J., Hui F.C.L., Hsu M.-T., Chen Y.K. Phenolic Impregnated Carbon Ablators (PICA) for Discovery Class Missions // AIAA Paper 96-1911. 1996.
- 3. *Pulickel S.V.A, Chaudhari M.B.* Pyrolysis Modelling and Experimentation for Thermophysical Properties of Char Formed from Ablative Material // Int. J. Appl. Res. Mech. Eng. 2011. V. 1. № 2. P. 97.
- Liu Y., Erdemir A., Meletis E.I. A Study of the Wear Mechanism of Diamond-like Carbon Films // Surf. Coatings Technol. 1996. V. 82. P. 48.
- Robertson J. Diamond-like Amorphous Carbon // Mater. Sci. Eng. R: Rep. 2002. V. 37. P. 129.
- 6. *Tsai H., Bogy D.B.* Characterization of Diamondlike Carbon Films and Their Application as Overcoats on Thin-film Media for Magnetic Recording // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. № 6. P. 3287.
- Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties: Beyond Nanotubes, Carbon Materaials Chem. Phys. / Eds. Colombo L., Fasolino A. Berlin: Springer, 2010. 250 p.
- 8. *Sung J.C., Lin J.* Diamond Nanotechnology: Synthesis and Applications. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2010. 249 p.
- Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т., Кириллин А.В., Лысенко И.Ю. Турчанинов М.А. Фазы быстрой закалки жидкого углерода // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 9. Р. 84.
- Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю., Пахомов И.С., Ситников С.Ф. Пути повышения точности измерений при экспериментальном определении температуры плавления графита // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 64.
- 11. Орехов Н.Д., Стегайлов В.В. Молекулярно-динамическое моделирование плавления графита // ТВТ. 2014. Т. 52. № 2. С. 220.
- 12. Онуфриев С.В., Савватимский А.И. Особенности высокотемпературных свойств графита НАРG в области плавления // ТВТ. 2016. Т. 54. № 4. С. 536.

- 13. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Кириллин А.В., Киселев В.И. Плавление графита при "низкой" температуре // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 215.
- Wei L., Kuo P.K., Thomas R.L., Anthony T.R., Banholzer W.F. Thermal Conductivity of Isotopically Modified Single Crystal Diamond // Phys. Rev. Let. 1993. V. 70. P. 3764.
- Dozhdikov V.S., Basharin A.Yu., Levashov P.R. Structure of Amorphous Carbon Quenched from Liquid in the Pressure Range 1–40 GPa: Molecular Dynamic Modeling // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. 012086.
- 16. *Giannuzzi L.A., Stevie F.A.* A Review of Focused Ion Beam Milling Techniques for TEM Specimen Preparation // Micron. 1999. V. 30. № 3. P. 197.
- Андреев В.Д. Спонтанная графитизация и термодеструкция алмаза при *T* > 2000 К // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 695.
- Dozhdikov V.S., Basharin A. Yu., Levashov P.R. Quenching of Liquid Carbon under Intensive Heat Transfer to the Cold Diamond Substrate: Molecular-dynamic Simulation // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 653. 012091.
- Dozhdikov V.S., Basharin A.Yu., Levashov P.R. Liquid Carbon Quenching on a Cold Diamond Layer: Multiparticle Molecular Dynamics Simulation // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. 012008.
- Savvatimskiy A.I. Measurements of the Melting Point of Graphite and the Properties of Liquid Carbon (a Review for 1963–2003) // Carbon. 2005. V. 43. P. 1115.
- 21. Bergman T.L., Lavine A., Incropera F.P., Dewitt D.P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. N.Y.: John Wiley & Sons, 2017.
- Kondratyev A.V., Rakhel A.D. Melting Line of Graphite // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. P. 175702.
- 23. Steinbeck J., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. The Properties of Liquid Carbon // Int. J. Thermophys. 1990. V. 11. № 4. P. 789.
- 24. Korobenko V.N., Savvatimski A.I., Cheret R. Graphite Melting and Properties of Liquid Carbon // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. № 4. P. 1247.
- 25. *Musella M., Ronchi C., Brykin M., Sheindlin M.* The Molten State of Graphite: An Experimental Study // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 2530.
- Balandin A.A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials // Nat. Mater. 2011. V. 10. P. 569.
- 27. Noda T., Araki H., Suzuki H., Yang W., Ishikura T. Isotopic Effect on Thermal Conductivity of Diamond Thin Films // Mater. Trans. 2005. V. 46. № 8. P. 1807.
- Vasiliev O.O., Muratov V.B., Duda T.I. The Study of Low-Temperature Heat Capacity of Diamond: Calculation and Experiment // J. Superhard Mater. 2010. V. 32. № 6. P. 375.
- Dozhdikov V.S., Basharin A.Yu., Levashov P.R., Minakov D.V. Atomistic Simulations of the Equation of State and Hybridization of Liquid Carbon at a Temperature of 6000 K in the Pressure Range of 1–25 GPa // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 214302.
- 30. *Patankar S.* Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. N.Y.: Hemisphere Publ. Corp., 1980.
- 31. *Marks N.A.* Evidence for Subpicosecond Thermal Spikes in the Formation of Tetrahedral Amorphous Carbon // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 5. P. 2441.

2021

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5

УДК 621.039.526;621.039.52.034.6;621.039.586

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТАЛИ СО СВИНЦОВЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

# © 2021 г. В. И. Альмяшев<sup>1,</sup> \*, В. Б. Хабенский<sup>1</sup>, Е. В. Крушинов<sup>1</sup>, С. А. Витоль<sup>1</sup>, С. Ю. Котова<sup>1</sup>, Е. В. Шевченко<sup>1</sup>, Е. К. Каляго<sup>1</sup>, А. А. Сулацкий<sup>1</sup>, В. Ф. Стрижов<sup>2</sup>, Н. А. Мосунова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГУП "Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова", г. Сосновый Бор, Россия <sup>2</sup>ФГБУН "Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН", Москва, Россия

> \**E-mail: vac@mail.ru* Поступила в редакцию 15.07.2020 г. После доработки 20.11.2020 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

В статье приводятся результаты исследования высокотемпературного взаимодействия свинцового теплоносителя с материалом оболочки твэла перспективного реактора БРЕСТ-ОД-300. Экспериментально определена пороговая температура (1425°С), выше которой при выдержке в течение 30 мин наблюдается активная межзеренная диффузия свинца в сталь и унос капелек стали в расплав теплоносителя. Определено пространственное положение жидких фаз на основе свинца и стали при высокой температуре, близкой к температуре кипения свинца, а также пределы растворимости стали в свинце и свинца в стали при жидкофазном расслаивании системы "сталь–теплоноситель" при 1660°С.

DOI: 10.31857/S004036442105001X

# **ВВЕДЕНИЕ**

Для новых проектов реакторных установок в отчетах по обоснованию безопасности одним из обязательных разделов является экспериментальное и расчетное обоснование безопасности при гипотетических тяжелых авариях, которые могут приводить к выходу рабочих параметров за допустимые пределы вплоть до разрушения активной зоны реактора [1].

Сложность моделирования тяжелых аварий в реакторной установке обусловлена необходимостью одновременного учета термогидродинамических и физико-химических процессов. Поэтому при экспериментальных исследованиях на стендовых установках предпочтительно использование прототипных материалов, а также обеспечение температурных условий, величин тепловых потоков, характеристик рабочих сред и материалов, идентичных или максимально приближенных к реакторным условиям [2].

В разрабатываемом в России проекте нового реактора на быстрых нейтронах БРЕСТ-ОД-300 в качестве теплоносителя используется расплав свинца, который имеет высокую температуру кипения, радиационно стоек, слабо активируется в процессе эксплуатации реактора, химически пассивен при контакте с водой и воздухом, что должно позволить осуществить теплоотвод от активной зоны при низком давлении и исключить пожары, химические и тепловые взрывы при разгерметизации контура [2]. Сочетание перечисленных свойств теплоносителя, применение нитридного топлива, имеющего высокую температуру деградации, оптимальные химические и теплофизические характеристики, а также конструкционные решения активной зоны должны обеспечить реакторам серии БРЕСТ качественно новый уровень безопасности [3, 4].

Однако, учитывая перспективность использования реакторов серии БРЕСТ в атомной энергетике России и, в перспективе, за рубежом, для убедительного доказательства преимуществ проекта БРЕСТ-ОД-300 необходимо проведение комплекса экспериментальных исследований малоизученных процессов в реакторе при гипотетических тяжелых авариях.

Такие исследования позволят скорректировать и верифицировать модели взаимодействия свинцового теплоносителя с оболочкой тепловыделяющих элементов, нитридным топливом, сталью облицовки бетонного корпуса реактора и самим бетоном при высоких температурах. Внедрение верифицированных моделей в интегральный расчетный код ЕВКЛИД [5, 6] позволит моделировать процессы, происходящие в реакторной установке при гипотетических тяжелых авариях, с высокой степенью достоверности прогнозов, а также разработать мероприятия по управлению тяжелой

Материал		Содержание, мас. %												Применацие	
материал	Pb	Fe	Ag	Cu	Zn	Bi	As	Sn	Sb	Остал	ьное		11	711MC 42	linic
Свинец марки С1	Основа	0.0007	0.0008	0.0007	0.0006	0.0029	0.0004	0.0005	0.0004	0.0020		Пасп ствук	ортнь от ГОС	іе дані СТ 955	ные соответ- 9-89
		С	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Al	Ti	V	W	Мо	Nb	S. P	
Сталь марки 16X12MBCФ	БР-Ш	Не	83.809	10.871	0.995	0.645	1.223	0.292	0.004	0.338	0.574	0.779	0.327	<0.010	Результаты РСФА*

Таблица 1. Химический состав исходных материалов

\* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.

аварией, переводя безопасность проекта на более высокий уровень.

В рамках программы экспериментальных исследований выполнен эксперимент BR-01 по исследованию высокотемпературного взаимодействия материала оболочки твэла (сталь марки 16Х12МВСФБР-Ш) со свинцовым теплоносителем (свинец марки С1). Эксперимент выполнен на комплексе "Расплав", обеспечивающем работу с прототипными материалами, идентичными реакторным температурным условиям [1]. В статье при-



Рис. 1. Схема установки "Расплав-3": 1 – баллон с инертным газом (Ar высокой чистоты), 2 – двухходовой вентиль, 3 – трехходовой вентиль, 4 – регулятор расхода, 5 – расходомер, 6 – датчик кислорода, 7 датчик давления, 8 – датчик температуры, 9 – насос, 10-циклон, 11-фильтр Петрянова большой площади, 12 – фильтр Петрянова средней площади, 13 – гидрозатвор, 14 – вход охлаждающей воды, 15 – выход охлаждающей воды, 16 – входная газовая линия, 17-выходная газовая линия, 18-индуктор, 19-секции холодного тигля, 20 - водоохлаждаемое дно тигля, 21 – водоохлаждаемая крышка печи с шахтой пирометра и портом подшихтовки и пробоотбора, 22 кваршевое окно для видеозаписи состояния поверхности и регистрации ее температуры, 23 – видеокамера/пирометр, 24 - теплоизолирующая засыпка (корунд), 25 - керамический тигель, 26 - расплав.

водятся результаты выполненного исследования. В табл. 1 приведен химический состав используемых в работе материалов.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И СПЕЦИФИКАЦИЯ

Эксперимент BR-01 по высокотемпературному взаимодействию свинцового теплоносителя со сталью оболочки твэла проводился на установке "Расплав-3" (рис. 1) во ФГУП "НИТИ им. А.П. Александрова" с использованием метода индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) [7] для получения расплава и поддержания параметров взаимодействия в процессе эксперимента.

Метод отличается бесконтактным способом нагрева расплава, возможностью его значительного перегрева, длительностью поддержания системы в расплавленном состоянии как в инертной, так и в окислительной среде, а также возможностью корректировки состава расплава и отбора проб в процессе проведения эксперимента.

Экспериментальный комплекс "Расплав" предназначен для исследования процессов в высокотемпературном расплаве кориума и его взаимодействия с защитными и конструкционными материалами реакторных установок применительно к обоснованию безопасности реакторов типа BBЭP, PWR и BWR при тяжелых авариях с расплавлением активной зоны, что позволило отработать методические основы технологии проведения таких работ [8–10].

В состав комплекса "Расплав" входит информационно-измерительная система, предназначенная для автоматизации процесса регистрации параметров системы экспериментальных измерений, сбора, хранения и обработки информации. Пост-тестовые исследования включают физикохимический анализ элементного и фазового состава проб и фрагментов полученных слитков: рентгеноспектральный флуоресцентный ана-



Рис. 2. Вид образца стали, подготовленного для погружения в расплав теплоносителя.

лиз (РСФА), сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ/РСМА), рентгенофазовый анализ (РФА), химический анализ (ХА), а также физико-химический анализ аэрозолей, в том числе определение скорости выхода и распределения частиц по размерам.

Установка "Расплав-3" состоит из индукционной печи, в которой расположен холодный тигель, высокочастотного генератора ВЧГ-7 с частотой тока индуктора 120 кГц и установленной мощностью 100 кВт, газо-аэрозольной системы, обеспечивающей атмосферу над расплавом — сухой Аг высокой чистоты и сбор аэрозолей для последующего анализа.

Диаметр холодного тигля составлял 70 мм, а диаметр керамического тигля, в котором находился расплав, — 45 мм. Пространство между керамическим (алундовым) тиглем и холодным тиглем было заполнено корундовым порошком. Во избежание просыпки корундового порошка зазоры между секциями холодного тигля были промазаны мелкодисперсным диоксидом циркония.

В керамический тигель был загружен листовой свинец марки C1 массой 952 г.

Для исследования высокотемпературной коррозии стали в расплаве свинца были изготовлены четыре погружных образца стали оболочки твэл реактора БРЕСТ-ОД-300 с (рис. 2).

Онлайн-измерения температуры поверхности расплава осуществлялись посредством пирометра спектрального отношения Raytek RAYMR1SCSF. Наряду с этим для измерения температуры в объеме ванны расплава использовалась периодически погружаемая в расплав термопара типа А (вольфрам—рений) в вольфрамовом чехле диаметром 3 мм.

# ПРОЦЕДУРА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

После загрузки печи свинцом для удаления воздуха и создания инертной атмосферы печь продувалась аргоном в течение 10 мин с расходом 10 л/мин, включался высокочастотный нагрев и наплавлялась ванна расплава.



**Рис. 3.** Изменение во времени напряжения  $U_a$ , анодного тока  $I_a$ , тока сетки  $I_g$ , показаний пирометра  $T_{col}$  и погружной термопары типа A (TC) в эксперименте BR-01.

Изменения во времени напряжения высокочастотного генератора  $U_a$ , его анодного тока  $I_a$ , тока сетки  $I_g$ , показаний пирометра  $T_{col}$  и показаний погружной термопары типа А (TC) представлены на рис. 3. На рис. 4 приведены показания пирометра и термопары в начале и конце каждого периода выдержки образцов стали с, а также виды поверхности расплава в процессе выдержки и при кипении расплава свинца под слоем расплава стали.

Исследование процесса взаимодействия стальных образцов с расплавом свинца проводилось следующим образом (рис. 3 и 4). Последовательно увеличивались напряжение на аноде и, следовательно, температура расплава, которая контролировалась по показаниям пирометра и измерениям погружной термопары типа А. Их показания практически совпадали. На фиксированных температурных уровнях (1108, 1222, 1370 и 1424°С) производилось погружение и 30-минутная изотермическая выдержка стальных образцов в расплаве свинца на 1794, 4134, 6723 и 9280 с соответственно.

После извлечения четвертого образца на 11573 с производился отбор пробы расплава № 1. На 12300 с и при температуре расплава свинца 1560°С в него добавлялась сталь с двумя порциями в количестве 238 г, температура плавления которой по данным [11] составляет 1490–1510°С. Наблюдались плавление и разогрев слоя расплава стали до 1586°С. На 13618 с производился отбор пробы расплава № 2.

Далее увеличивалась вводимая в расплав мощность до достижения температуры кипения свинца. Наблюдались выход на поверхность газовых пузырей, интенсивное аэрозолеобразование, конденсация и падение капель на поверхность ванны



Рис. 4. Фрагмент термограммы с видеокадрами эксперимента BR-01.

(рис. 4), что указывает на кипение слоя расплава на основе свинца, находящегося под слоем на основе жидкой стали. Температура поверхности ванны расплава по данным пирометрических измерений составила 1660°С. После 60-минутной выдержки в указанных условиях на 17250 с производился отбор пробы расплава № 3 и на 17312 с высокочастотный нагрев был отключен.

Вид слитка, полученного охлаждением и кристаллизацией расплава и извлеченного из алундового стакана, приведен на рис. 5а. Макроструктура слитка представляет собой двухслойную систему. В верхней части слитка расположен слой закристаллизованной фазы на основе стали, а в нижней на основе свинца. На рис. 56 приведены виды аксиальных разрезов верхней и нижней частей слитка с



**Рис. 5.** Слиток из эксперимента BR-01: (а) – общий вид; (б) – аксиальный разрез.

ко-химического анализа (РСФА, СЭМ/РСМА). На рис. 6 приведен вид образцов стали по-

указанием мест отбора проб для проведения физи-

сле погружения в расплав теплоносителя при различной температуре, на рис. 7 — вид аншлифов образцов, подготовленных для проведения СЭМ/РСМА-анализа.

Элементный анализ продуктов плавки проводился рентгеноспектральным флуоресцентным методом на вакуумном спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV [12].

Для определения содержания элементов в продуктах плавки использовался как метод регрессионного анализа, так и метод фундаментальных параметров. Для количественного анализа проб применялся метод фундаментальных параметров (МФП). Выбор данного метода объясняется отсутствием стандартных (эталонных) образцов, включающих в свой состав полный набор элементов, характерных для материала оболочечной стали. Относительные погрешности количественного безэталонного анализа зависят от содержаний определяемых элементов и составляют в диапазонах: 0.1– 1.0 мас. % - 20%; 1–5 мас. % - 3-5%; 5–10 мас. % - 1-3%; более 30 мас. % - 0.5-2%.

Для основных компонентов метод МФП совмещался с методом регрессионного анализа, который позволяет повысить точность измерений содержания элементов в пробах. При пост-тест анализе образцов эксперимента BR-01 использовался регрессионный анализ по аналитической программе ЛГ32в-36в-56-64\_var, в которой для построения градуировочных уравнений использованы комплекты ГСО ЛГ32в-36в и ЛГ 56-6.



Рис. 6. Вид образцов стали после погружения в расплав теплоносителя.

В табл. 2 приведены результаты РСФА продуктов эксперимента BR-01.

Дебаланс по основным элементам составляет: по свинцу (Pb) - 0.04%, по железу (Fe) - 2.92%. На основании РСФА-анализа можно заключить, что в жидком (при температуре >1580°С) и твердом состояниях в системе "теплоноситель-оболочка" растворимость основных компонентов друг в друге незначительна, что хорошо коррелируется с имеющимися данными по фазовым равновесиям в системе Fe-Pb [13-16]. На рис. 8 приведены имеющиеся экспериментальные и термодинамически оптимизированные версии диаграммы состояния системы Fe-Pb, на которых отмечена растворимость компонентов по данным эксперимента BR-01 (в допущении, что Fe = Fe + Cr + Ni + Mn). Следует отметить, что на имеющихся версиях диаграммы состояния не отражены фазовые переходы, отвечающие испарению железа и свинца, учет которых должен существенно повлиять на



Рис. 7. Вид аншлифов эксперимента BR-01 с помеченными областями СЭМ/РСМА-исследований: (а) – область интерфейса между закристаллизованными слоями несмешивающихся жидкостей; (б) – свинцовая часть закристаллизованного слитка; (в) – пробы, отобранные в процессе проведения эксперимента; (г) – погружные образцы.

топологию высокотемпературной части фазовой диаграммы.

Детальный анализ микроструктуры, элементного и фазового состава образцов эксперимента BR-01 был выполнен методами СЭМ и РСМА.

Исследование образцов методом электронной микроскопии осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе HITACHI S-570 (Япония). Элементный анализ выделенных участков образцов производился с помощью системы микрозондового анализа Bruker Quantax (Германия).

Для каждого участка снималась спектральная характеристика, по которой определялся его ин-

Пориция		Масса г					
позиция	Pb	Fe	Cr	Ni	Mn	Iviacea, I	
Проба № 2	2.307	85.086	11.358	0.688	0.561	8.603	
Проба № 3	0.235	86.998	11.203	1.023	0.541	10.671	
Слой на основе стали	0.717	86.505	11.437	0.763	0.578	219.210	
Слой на основе свинца	99.505	0.321	0.098	0.054	0.021	809.420	

Таблица 2. Результаты РСФА продуктов эксперимента BR-01









Рис. 8. Диаграмма состояния системы Fe-Pb по данным: (а) – [13], (б) – [14], (в) – [15], (г) – [16].



100 мкм 100 мкм 4-2 4 - 3

- 1

Рис. 10. Микрофотографии погружного образца № 4 (1425°С, 30 мин).

	No.	Ph	Fe	Cr	Ni	Mn	V	W	Mo	Nh	Фаза
	J¶⊴ _~	10	1.6			IVIII	v	••		INU	Ψασα
SQ1	мас. %	0.4	85.4	9.5	1.8	1.9	0.3	0.3	0.4	_	
	ат. %	0.1	85.4	10.2	1.7	2.0	0.3	0.1	0.2		
SO2	мас. %	0.7	85.0	9.3	1.8	2.0	0.3	0.3	0.5	0.1	Слой на основе стали
- <b>-</b>	ат. %	0.2	85.2	10.0	1.7	2.1	0.3	0.1	0.3	0.1	
503	мас. %	0.3	85.0	9.5	1.8	1.8	0.3	0.4	0.6	0.3	
502	ат. %	0.1	85.2	10.2	1.7	1.8	0.3	0.1	0.4	0.2	
504	мас. %	78.5	15.0	6.5			-	-		-	
3Q4	ат. %	49.1	34.8	16.1							
505	мас. %	77.8	15.6	6.6							Слой на основе свиниа
3Q3	ат. %	48.0	35.7	16.3							с капельными включени-
мас. %	81.0	12.4	6.5	_					ями Fe вблизи интерфейса Fe—Pb		
3Q0	ат. % 52.9		30.1	17.0							
507	мас. %	80.7	10.9	8.3							
3Q7	ат %	52.3	26.2	21.5							
<b>D</b> 1	мас. %	0.5	80.2	11.1	0.9	1.9	0.4	1.0	0.6	3.3	Mana wa aswana Fa
P1	ат. %	0.1	81.7	12.2	0.9	2.0	0.5	0.3	0.4	2.0	Фаза на основе ге
DO	мас. %		80.8	14.4	2.4	2.4		•			
F2	ат. %	_	80.0	15.3	2.3	2.4			_		капля на основе ге
D2	мас. %	100		•	•		•				
F3	ат. %	100									Dh
<b>D</b> 4	мас. %	100				_					PU
P4	ат. %	100									
D5	мас. %		75.7	21.1	1.0	2.2					
гJ	ат. %	_	74.5	22.3	0.9	2.2			_		капля на основе ге
500	мас. %	49.1	30.6	17.7		2.5					Lourour For Dh
sys	ат. %	20.2	46.8	29.1	_	3.8			_		дендрит ге в го

Таблица 3. Данные РСМА области 1 аншлифа а

тегральный состав и состав каждой разделенной фазы. Количественный анализ производился методом фундаментальных параметров с помощью программного обеспечения Bruker Esprit.

Предел уверенного определения элемента зависит от его порядкового номера в Периодической системе Менделеева и колеблется от 0.3 мас. % для легких элементов до 0.1 мас. % для тяжелых. Обнаружение меньших количеств элементов является ненадежным.

Рассмотрим сначала результаты исследования микроструктуры интерфейса между закристаллизованными слоями на основе стали и на основе свинца (рис. 9, табл. 3). В слое на основе железа наблюдаются включения свинца, доля которых уменьшается по мере отдаления от интерфейса. Элементный анализ интегрального состава слоя на основе железа показывает, что концентрация свинца в нем меняется от 0.7 мас. % в области интерфейса до 0.3 мас. % вблизи верхней границы слитка. В слое свинца в непосредственной близости от интерфейса наблюдается скопление капельных включений на основе железа диаметром от 10 до 50 мкм. Доля железа в слое с капельными включениями составляет 13 мас. %. Капельные включения на основе железа, окруженные дендритно закристаллизованным железом, встречаются и в толще слоя на основе свинца. Природа капельных включений может быть связана с вторичным расслаиванием при охлаждении жидкости на основе свинца, пересыщенной железом. Доля железа в этом случае варьируется в пределах от 1.7 до 6.5 мас. %.

Результаты СЭМ/РСМА-анализа закристаллизованной части слитка на основе свинца свидетельствуют о наличии железа в ее объеме в виде капельных и дендритных включений.

Анализ образцов стали, выдержанных в расплаве свинцового теплоносителя при различных температурах, показывает, что для трех стальных образцов, выдержанных в течение 30 мин при температурах 1110, 1260 и 1370°С, признаков взаимодействия стали и свинца, а также признаков деградации формы образцов не обнаружено. На поверхности образцов после их извлечения из расплава свинца встречаются зоны, покрытые свинцовой пленкой.

В образце, выдержанном в расплаве свинца 30 мин при температуре 1425°С, наблюдается активная межкристаллитная диффузия свинца в сталь по всей площади аншлифа (рис. 10). Доля свинца, продиффундировавшего в образец стали, варьируется от 2.0 до 5.1 мас. % в зависимости от доли межзеренных границ, заполненных свинцом. Также наблюдается капельный унос компонентов стали в теплоноситель с характерным размером капель 5—10 мкм.

Таким образом, можно утверждать, что температура активации диффузионных процессов находится в диапазоне 1370—1425°С при длительной выдержке в течение ~30 мин.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При температуре 1425°С и длительной выдержке в течение 30 мин обнаружена межзеренная диффузия свинца в сталь и унос капелек стали в расплав теплоносителя. Определено пространственное положение жидких слоев свинца и стали при температуре, близкой к температуре кипения свинца. При этом расплав стали занимает верхнее положение, расплав свинца располагается под ним. При жидкофазном расслаивании системы "сталь-теплоноситель" при 1660°С наблюдается небольшая растворимость стали в свинце и свинца в стали. Отмечено интенсивное образование аэрозолей из двухфазного расплава системы "сталь-теплоноситель", при этом основным компонентом состава аэрозолей является свинец.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сулацкий А.А., Хабенский В.Б., Альмяшев В.И., Грановский В.С., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Котова С.Ю., Шевченко Е.В., Каляго Е.К., Раба Б.О., Сулацкая М.Б. Взаимодействие металлического расплава двухжидкостного кориума с корпусной сталью // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 702.
- 2. Рачков В.И., Сорокин А.П., Жуков А.В. Теплогидравлические исследования жидкометаллических теплоносителей в ядерных энергетических установках // ТВТ. 2018. Т. 56. № 1. С. 121.
- 3. Адамов Е.О., Габараев Б.А., Орлов В.В., Филин А.И. Опытно-демонстрационный реактор БРЕСТ // Энергия: экономика, техника, экология. 2003. № 8. С. 24.

- 4. Орлов В.В., Смирнов В.С., Филин А.И., Сила-Новицкий А.Г., Леонов В.Н., Цикунов В.С., Баринов С.В., Когут В.А. Детерминистическая безопасность реакторов БРЕСТ // ВАНТ. Сер. Обеспечение безопасности АЭС. 2004. № 4. С. 88.
- Мосунова Н.А. Интегральный код ЕВКЛИД/V1 для обоснования безопасности реакторных установок на быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем. Ч. 1: Базовые модели // Теплоэнергетика. 2018. № 5. С. 69.
- 6. Усов Э.В., Бутов А.А., Чухно В.И., Климонов И.А., Кудашов И.Г., Жданов В.С., Прибатурин Н.А., Мосунова Н.А., Стрижов В.Ф. Учет пространственных эффектов при расчете тяжелых аварий с помощью интегрального кода ЕВКЛИД/V2 // Атомная энергия. 2019. Т. 127. № 1. С. 3.
- 7. *Петров Ю.Б.* Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 104 с.
- Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Сулацкий А.А., Шевченко Е.В. Исследования, выполненные на комплексе экспериментальных установок "Расплав" отдела исследований тяжелых аварий ФГУП "НИТИ им. А.П. Александрова" // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2020. № 4 (22). С. 69.
- Granovsky V.S., Khabensky V.B., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sulatsky A.A., Almjashev V.I., Bechta S.V., Gusarov V.V., Barrachin M., Bottomley P.D., Fischer M., Piluso P. Oxidation Effect on Steel Corrosion and Thermal Loads During Corium Melt in-vessel Retention // Nucl. Eng. Des. 2014. V. 278. P. 310.
- Almjashev V.I., Granovsky V.S., Khabensky V.B., Kotova S.Yu., Krushinov E.V., Sulatsky A.A., Vitol S.A., Gusarov V.V., Fichot F., Michel B., Piluso P., Le Tellier R., Fischer M., Le Guennic C., Bakouta N. Experimental Study of Transient Phenomena in the Three-liquid Oxidic-metallic Corium Pool // Nucl. Eng. Des. 2018. V. 332. P. 31.
- Бобков В.П., Блохин А.И., Румянцев В.Н., Соловьев В.А., Тарасиков В.П. Справочник по свойствам материалов для перспективных реакторных технологий. Т. 5. Свойства реакторных сталей и сплавов / Под ред. Поплавского В.М. М.: ИздАТ, 2014. 584 с.
- 12. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
- Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Спр. Пер. с англ. / Под ред. Петровой Л.А. М.: Металлургия, 1985. 183 с.
- Vaajamo I., Taskinen P. A Thermodynamic Assessment of the Iron–Lead Binary System // Thermochim. Acta. 2011. V. 524. P. 56.
- Okamoto H. Fe-Pb (Iron-Lead) // J. Phase Equilib. Diff. 2012. V. 33. P. 419.
- 16. SGTE 2017 Alloy Database. FactSage. 2017. http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\_diagram.php?file=Fe-Pb.jpg&dir=SGTE2017

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

УДК 553.924

# ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ БАКТЕРИЦИДНЫХ ЧАСТИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ

# © 2021 г. Н.А. Булычев<sup>1, 2, \*</sup>, Ю. В. Иони<sup>2, 3</sup>, С. Е. Димитриева<sup>1, 4</sup>, С. Н. Чеботарев<sup>4</sup>, Л. Н. Рабинский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, Москва, Россия

\*E-mail: nbulychev@mail.ru

Поступила в редакцию 31.05.2021 г. После доработки 06.08.2021 г. Принята к публикации 13.09.2021 г.

Показано, что комбинированное воздействие на жидкую среду ультразвуковыми колебаниями высокой интенсивности (выше порога кавитации) и импульсными или стационарными электрическими полями приводит к возникновению в кавитирующей жидкой среде особой формы плазменного разряда. Этот тип разряда является новым, малоизученным до сих пор физическим явлением, обладающим оригинальными электрофизическими и оптическими характеристиками. В таком разряде были синтезированы наноразмерные частицы оксидов цинка, алюминия, меди, титана и железа с размерами 20–50 нм в зависимости от материала с узким распределением по размерам. Показано, что синтезированные наноразмерные частицы обладают антибактериальной активностью в отношении патогенных микроорганизмов, при этом антибактериальная активность усиливается под действием интенсивного ультразвука.

DOI: 10.31857/S0040364421050021

# введение

В связи с широким использованием и исследованиями наноразмерных материалов с самым разным составом и свойствами актуальным является развитие методов их направленного синтеза, обеспечивающих требуемые характеристики наночастиц. Среди физических методов получения наночастиц с высокой локальной концентрацией энергии важное место занимают методы, основанные на использовании интенсивных ультразвуковых колебаний в жидких средах для синтеза и диспергирования наноматериалов [1–3]. Не менее распространенным является применение для синтеза наночастиц электрических разрядов в различных средах: дуга в газовой фазе, в электролитах и т.д. [4–7].

Однако в последние годы появился ряд экспериментальных работ отечественных и зарубежных авторов, в которых для синтеза наночастиц различного химического состава (металлов и их оксидов, углеродных наночастиц и т.д.) используются одновременно два вида физического воздействия на вещество: электрический разряд в жидкой фазе и ультразвуковые колебания высокой интенсивности [8, 9]. Это представляет значительный интерес и преимущества для создания наноразмерных частиц с особыми свойствами, так как позволяет направленно варьировать электрофизические и акустические характеристики процесса и осуществлять новые плазмохимические реакции. Практическим следствием рассмотрения данного процесса является создание метода направленного синтеза значимых веществ.

Целью данной работы является исследование антибактериальной эффективности синтезированных с помощью такого метода наночастиц в продолжение исследований, опубликованных ранее [10–14].

### СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ

Отличительным признаком и существенным преимуществом данного подхода является то, что одновременное воздействие на зону реакции термически неравновесной плазмой и ультразвуковой кавитацией приводит к созданию условий, недостижимых в других случаях, и обусловливает протекание реакций при локальной концентрации большого количества энергии и активных частиц. В таком разряде впервые можно осуществить большое количество плазмохимических реакций, характеристики которых, очевидно, будут зависеть от параметров плазменного разряда и ультразвукового поля [10–14].

Использование ультразвуковой кавитации позволяет также решить задачу предотвращения агломерации синтезированных в разряде частиц и активирует их поверхность, создавая на ней дополнительные активные центры. Последнее способствует, например, последующему эффективному взаимодействию таких частиц с органическими соединениями и дает возможность создавать гибридные органо-неорганические наноматериалы. Особенно важно, что высокоэнергетические воздействия позволяют синтезировать наночастицы с большим количеством нескомпенсированных связей, зарядов, дефектов и активных центров, способных к быстрому и эффективному взаимодействию с неорганическими и (био)органическими агентами [14].

Повышение активности поверхности наночастиц в результате ультразвуковой обработки имеет большое значение для исследования их антибактериальной активности: очевидно, что, являясь более активными при взаимодействии с органическими полимерами [13, 14], наночастицы после ультразвуковой активации будут более активны и во взаимодействии с клеточными мембранами [15]. Наночастицы и их агрегаты могут прикрепляться к клеточной мембране и взаимодействовать с поверхностными рецепторами, что приводит к внедрению наночастии в клетки. Механический стресс из-за взаимодействия клеток с наночастицами может нарушить целостность клеточной мембраны и повлиять на гомеостаз ионов и активность связанных с мембраной рецепторов и ферментов [15–17]. Внутриклеточное накопление наночастиц приводит также к повреждению ДНК, изменению конформации ДНК из-за связывания наночастиц и в итоге к гибели клеток.

Получение наноразмерных частиц в настоящей работе осуществлялось при помощи плазмохимических процессов принципиально нового типа, которые определяются сочетанием воздействия на жидкие среды термически неравновесной низкотемпературной плазмы и ультразвуковых колебаний в режиме развитой кавитации.

Метод реализации плазмохимических превращений в акустоплазменном разряде — перспективный путь получения различных соединений. Новым экспериментальным подходом в данном направлении является совместное влияние импульсных и стационарных электрических разрядов и ультразвуковой кавитации на жидкофазные среды. Для этого в реакционную камеру экспериментальной установки введены по меньшей мере два стержневых или пластинчатых электрода и хотя бы один ультразвуковой излучатель таким образом, чтобы зона кавитации приходилась на межэлектродное пространство [10].

Кроме того, ультразвуковые колебания высокой интенсивности способствуют возникновению в жидкофазных средах интенсивных акустических течений, что приводит к ускорению диффузионных процессов в зоне реакции и повышает ее скорость. Это энергетически выгодный способ осуществления плазмохимических реакций, стимулированный термически неравновесной плазмой, производящей активные частицы — возбужденные молекулы и радикалы. Активные частицы позволяют инициировать цепные реакции, в том числе и энергетически разветвленные, и за счет этого существенно ускорить процесс синтеза наночастиц и понизить температуру, при которой такая конверсия может происходить.

Синтез наночастиц оксидов меди, титана, железа, цинка и алюминия проводился акустоплазменным методом в водной среде [13]. В качестве исходных материалов использовались металлические стержни, изготовленные из соответствующего металла. Синтез наночастиц серебра и углеродных наноструктур проводился в среде жидких углеводородов - гексане и толуоле. Для возбуждения и поддержания акустоплазменных разрядов с заданными характеристиками в жидкофазных средах была разработана схема, согласно которой поджиг плазменного разряда осуществлялся в экспериментальной установке путем перемещения введенных в камеру разрядных электродов до касания электродов (электрического контакта) и затем разведения их на необходимое для поддержания устойчивого разряда расстояние 1–3 мм. Оптимальными параметрами разряда являются: напряжение 20-80 В, ток 4-8 А, удельная мощность ультразвука 1-2 Вт/см<sup>3</sup>.

Малый размер и высокая агрегативная устойчивость наночастиц позволяли получать относительно устойчивую водную дисперсную систему без применения каких-либо стабилизаторов. В ходе данной работы были найдены устойчивые к агрегации и седиментации дисперсные системы наночастиц, неизменные в течение достаточно длительного времени (до двух месяцев) и со средним размером частиц менее 50 нм.

Полученные наночастицы были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO 912 AB OMEGA (рисунок).

Изучение исходных частиц методом электронной микроскопии показало, что, во-первых, при синтезе получаются частицы в основном сферической формы. Сферическая форма является типичной для наночастиц исследуемых материалов, кроме того, образование частиц сферической формы может быть объяснено минимальной поверхностью сферы по сравнению с другими формами и, следовательно, минимальной энергией поверхности. Это согласуется с данными других работ по получению наноразмерных частиц оксидов металлов сферической формы [18-25]. Во-вторых, методом электронной микроскопии показано, что при агрегации частицы не укрупняются в размерах, а образуют составные агрегаты, что делает возможным дальнейшую работу с ними после обработки суспензии ультразвуком.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ

В результате проведенных исследований получены наноразмерные частицы оксидов титана, цинка, алюминия, меди и железа, а также серебра и оксида графена. Антибактериальная эффективность синтезированных наночастиц в виде суспензии исследовалась при температуре 22–27°С и влажности 30–70% в течение двух недель после синтеза. Суспензии хранились в плотно закрытых флаконах из темного стекла. Эффективность бактерицидного действия проверялась в отношении тесткультуры Salmonella enteridis 667.

Микробная суспензия готовилась путем добавления стерильного физиологического раствора в количестве 10 см<sup>3</sup> в пробирку со скошенным агаром с культивируемым штаммом. Для проведения опыта в каждую пробирку с 10 см<sup>3</sup> суспензии исследуемых наночастиц вносилось 0.1 см<sup>3</sup> микробной суспензии. Пробирки с наночастицами и микробной суспензией выдерживались 5, 20, 60 мин при постоянном перемешивании. По истечении указанной продолжительности воздействия 0.5 см<sup>3</sup> смеси суспензии наночастиц и культуры высевалось в питательную среду. Культивирование проводилось 24 ч при 37°С. При отсутствии роста при комнатной температуре через 48 ч окончательный результат оценивался через пять суток.



Фотографии наночастиц оксида меди (а), оксида железа (б), оксида алюминия (в), серебра (г).

При этом наблюдался рост микроорганизмов при контакте с суспензиями  $Al_2O_3$ , CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отсутствие роста при контакте с суспензиями TiO<sub>2</sub> и ZnO при времени экспозиции 60 мин и отсутствие роста при контакте с суспензиями Ag и оксида графена (табл. 1).

Для исследования влияния ультразвукового воздействия на антибактериальную активность наночастиц, а также для предотвращения коагуляции наночастиц перед экспериментом суспензии нано-

Наименование	Количество микробных клеток, КОЕ/см <sup>3</sup>								
суспензии	эксперимент 1, экспозиция – 5 мин	эксперимент 2, экспозиция – 20 мин	эксперимент 3, экспозиция — 60 мин						
TiO <sub>2</sub>	Рост	Рост	Нет роста						
ZnO	Рост	Рост	Нет роста						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Рост	Рост	Рост						
CuO	Рост	Рост	Рост						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Рост	Рост	Рост						
Ag	Нет роста	Нет роста	Нет роста						
Оксид графена	Нет роста	Нет роста	Нет роста						

**Таблица 1.** Антибактериальная активность наночастиц при  $7 \times 10^4$  KOE/см<sup>3</sup> микробной суспензии Salmonella enteridis

**Таблица 2.** Антибактериальная активность наночастиц после ультразвуковой обработки при  $7 \times 10^4$  KOE/см<sup>3</sup> микробной суспензии *Salmonella enteridis* 

	Количество микробных клеток, КОЕ/см <sup>3</sup>								
Наименование суспензии	эксперимент 1, экспозиция – 5 мин	эксперимент 2, экспозиция – 20 мин	эксперимент 3, экспозиция – 60 мин						
TiO <sub>2</sub>	Рост	Нет роста							
ZnO	Рост	Нет роста							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Рост	Рост							
CuO	Рост	Рост	Нет роста						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Рост	Рост							
Ag	Нет роста	Нет роста							
Оксид графена	Нет роста	Нет роста							

частиц были подвергнуты ультразвуковой обработке (2 мин, 1 Вт/см<sup>3</sup>, 20 кГц) перед контактом с микроорганизмами. В остальном процедура эксперимента не менялась. Результаты представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что наблюдался рост микроорганизмов при контакте с суспензиями  $Al_2O_3$ , CuO,  $Fe_2O_3$  при экспозиции 5 и 20 мин и отсутствие роста при экспозиции 60 мин, а для  $TiO_2$  и ZnO наблюдалось отсутствие роста при времени экспозиции 20 и 60 мин и отсутствие роста при контакте с суспензиями Ag и оксида графена. Таким образом, исследования антибактериальной активности наночастиц при контакте с микроорганизмами позволили подтвердить бактерицидные свойства наночастиц. Выявлено, что ультразвуковое воздействие активирует поверхность наночастиц и усиливает их бактерицидные свойства.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что методы физического воздействия с высокой энергией на процессы получения наночастиц: ультразвуковая кавитация, плазма и, в особенности, их сочетание — являются перспективными путями получения функциональных наночастиц. Наибольшую антибактериальную активность продемонстрировали наночастицы Ag и оксида графена. Показано, что использованное ультразвуковое воздействие активирует поверхность наночастиц и усиливает их бактерицидные свойства.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 2020-1902-01-288 (соглашение № 075-15-2020-775).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bang J.H., Suslick K.S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials // Adv. Mater. 2010. V. 22. Iss. 10. P. 1039.
- Costa J.M., Neto A.F.D. Ultrasound-assisted Electrodeposition and Synthesis of Alloys and Composite Materials: A Review // Ultrason. Sonochem. 2020. V. 68. P. 105193.
- Hinman J.J., Suslick K.S. Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound // Top. Curr. Chem. 2017. V. 375. Iss. 1. P. 12.
- Ishigami M., Cumings J., Zettl A., Chen S. Plasma in Liquids // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 457.
- Hsin Y.L., Hwang K.C., Chen F.R., Kai J.J. Nanoparticles Obtained by Plasma Discharge // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 830.
- Balek R., Pekarek S., Bartakova Z. Power Ultrasound Interaction with DC Atmospheric Pressure Electrical Discharge // Ultrason. Sonochem. 2006. V. 44. P. 549.
- Sano N., Wang H., Alexandrou I., Chhowalla M., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J. Properties of Carbon Onions Produced by an Arc Discharge in Water // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. Iss. 5. P. 2783.
- Ghomi H., Yousefi M., Shahabi N., Khoramabadi M. Ultrasonicassisted Spark Plasma Discharge for Gold Nanoparticles Synthesis // Radiat. Eff. Defects Solids. 2013. V. 168. Iss. 11. P. 881.
- Askarinejad A., Alavi M.A., Morsali A. Sonochemically Assisied Synthesis of ZnO Nanoparticles: A Novel Direct Method // Iran J. Chem. Chem. Eng. 2011. V. 30. Iss. 3. P. 75.

- Булычев Н.А., Казарян М.А., Гриднева Е.С., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф., Кошелев К.К., Кошелева О.К., Сачков В.И., Чен С.Г. Плазменный разряд с объемным свечением в жидкой фазе под действием ультразвука // Краткие сообщения по физике. 2012. Т. 39. № 7. С. 39.
- Бульчев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Ивашкин П.И., Захарян Р.А., Аверюшкин А.С., Чернов А.А. Влияние ультразвуковой кавитации на динамику и характеристики электрического разряда в жидкости // Краткие сообщения по физике. 2017. Т. 44. № 2. С. 33.
- Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyt'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A., Fursova T., Abramov V., Bulychev N., Kisterev E. Laser and Electric Arc Synthesis of Nanocrystalline Scintillators // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2010. V. 57. P. 1377.
- Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Бурханов И.С., Красовский В.И. Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 1. Метод получения частиц// Краткие сообщения по физике. 2014. Т. 41. № 9. С. 18.
- Булычев Н.А., Казарян М.А., Никифоров В.Н., Шевченко С.Н., Якунин В.Г., Тимошенко В.Ю., Быченко А.Б., Средин В.Г. Особенности наночастиц оксидов металлов, полученных в акустоплазменном разряде // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 9. С. 105.
- Mahmoodi A., Ghoranneviss M., Asgary S. Preparation and Antibacterial Activity Studies of TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials // High Temp. 2019. V. 57. № 2. P. 289.
- Luo Z, Li Z., Xie Z., Sokolova I.M., Song L., Peijnenburg W.J.G.M., Hu M., Wang Y. Rethinking Nano-TiO<sub>2</sub> Safety: Overview of Toxic Effects in Humans and Aquatic Animals // Small. 2020. V. 16. 2002019.
- Vakurov A., Drummondbrydson R., Ugwumsinachi O., Nelson A. Significance of Particle Size and Charge Capacity in TiO<sub>2</sub> Nanoparticle-lipid Interactions // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 473. P. 75.
- Панасюк Г.П., Белан В.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В. Превращение гидраргиллит → бемит // Неорг. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 831.
- Панасюк Г.П., Лучков И.В., Козерожец И.В., Шабалин Д.Г., Белан В.Н. Влияние предварительной термической обработки и легирования кобальтом гидраргиллита на кинетику перехода гидраргиллит–корунд в сверхкритическом водном флюиде // Неорг. материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 966.
- Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Васильев М.Г., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н. Влияние кислой среды на гидротермальный синтез бемита // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1325.
- Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Семенов Е.А., Лучков И.В. Термодинамические свойства и роль воды в дисперсионных оксидах в процессе превращения прекурсор-бемит на примере гидроксида и оксида алюминия в гидротермальных условиях в различных средах // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 4. С. 605.
- 22. Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В., Белан В.Н., Данчевская М.Н., Никифорова Г.Е., Ворошилов И.Л., Першиков С.А., Азарова Л.А. Новый метод синтеза наноразмерных порошков бемита (AlOOH) с низким содержанием примесей // Докл. РАН. 2018. Т. 483. № 1. С. 55.
- Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A., Avdeeva V.V., Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N. New Approach to Prepare the Highly Pure Ceramic Precursor for the Sapphire Synthesis // Ceram. Int. 2020. V. 46. Iss. 18. P. 28961.
- Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N., Semenov E.A., Danchevskaya M.N., Voroshilov I.L., Kozerozhets I.V., Pershikov S.A., Kharatyan S. Yu. Methods for High-purity Aluminum Oxide Production for Growth of Leucosapphire Crystals (Review) // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. Iss. 4. P. 596.
- Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Азарова Л.А., Белан В.Н., Данчевская М.Н. Новый метод получения наноразмерного порошка γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1286.

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

УДК 536.24

# ТЕПЛОМАССООБМЕН И ГИДРОДИНАМИКА В ЗАКРУЧЕННЫХ ПОТОКАХ

© 2021 г. А. И. Леонтьев<sup>1, \*</sup>, Ю. А. Кузма-Кичта<sup>2, \*\*</sup>, С. В. Веретенников<sup>3, \*\*\*</sup>, О. А. Евдокимов<sup>3, \*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия <sup>2</sup>Московский энергетический институт, Москва, Россия

<sup>3</sup>Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П.А. Соловьева, г. Рыбинск, Россия

\*E-mail: nchmt@iht.mpei.ac.ru

\*\*E-mail: kuzma@itf.mpei.ac.ru

\*\*\*E-mail: serveret@yandex.ru

\*\*\*\*E-mail: yevdokimov oleg@mail.ru

Поступил в редакцию 13.11.2020 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принят к публикации 19.05.2021 г.

Представлен краткий обзор исследований российских и зарубежных ученых в области тепломассообмена в закрученных потоках, вихревого эффекта, закрученных и вихревых течений в элементах газотурбинной, аэрокосмической и энергетической техники, горения при закрутке потока, современных методов численного и экспериментального изучения закрученных потоков, поверхностных вихрегенераторов, теплообмена и гидродинамики на макро-, микро- и наномасштабах, результаты которых обсуждались в ходе седьмой конференции "Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках".

**DOI:** 10.31857/S0040364421050124

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Предыстория конференции

2. Пленарные доклады

3. Гидродинамика и тепломассоперенос в закрученных потоках

4. Горение при закрутке потока

5. Закрученные и вихревые течения в элементах газотурбинной, аэрокосмической и энергетической техники

6. Вихревой эффект. Технологии и аппараты с использованием закрутки потока

7. Современные методы численного и экспериментального изучения закрученных потоков

8. Тепломассообмен и гидродинамика на макро-, микро- и наномасштабах

Заключение

Список литературы

### введение

Многочисленные практические приложения закрученных течений используются в различных отраслях энергетики, аэрокосмической, машиностроительной и нефтегазовой промышленности. Данный вид течения представляет собой весьма важный раздел современной теплофизики, гидро- и аэродинамики. механики жилкости и газа, а также природных явлений, наблюдаемых в атмосфере и водных просторах океанов и морей. Они выполняют чрезвычайно важную роль в процессах горения, интенсифицируя их и увеличивая полноту сгорания с соответствующим снижением загрязняющих окружающую среду выбросов. Сложность структуры закрученных течений и протекающих в них процессов требует использования самых разнообразных способов постановки научного исследования: от визуализации явлений до проведения подробных экспериментов; от простейших теоретических расчетов до детального численного моделирования турбулентности, многофазности и химической кинетики. Результаты таких исследований не должны быть достоянием отдельных научных школ и исследовательских лабораторий, а оценка достоверности и практической полезности нуждается в обсуждении на различных симпозиумах и конференциях с привлечением как известных ученых, так и ведущих специалистов промышленных предприятий. Ценность публичной дискуссии и обмена мнениями состоит в том, что достигнутые результаты становятся достоянием широкого круга ученых и специалистов, позволяя реализовать заметный прогресс в изучении и объяснении сложных теплофизических и гидрогазодинамических процессов в течениях с закруткой потока.

Отмеченные факторы определяют целесообразность провеления периолических научных мероприятий, одним из главным среди которых является отечественная конференция "Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках". Проведение данной конференции позволяет вести непрерывный научный диалог относительно современных эмпирических и теоретических вызовов, основанных на интенсивном развитии материально-технической базы и вычислительных возможностей, появлении новых экспериментальных и расчетных подходов. Существенным моментом является и необходимость обсуждения принципиально новых задач теплофизики, в частности применения вихреразрешающих методов, бесконтактных экспериментальных измерений, а также верификации полученных результатов.

# 1. ПРЕДЫСТОРИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

История отечественных конференций, связанных с закруткой потока, ведет свое начало с цикла Всесоюзных научно-технических конференций "Вихревой эффект и его применение в технике", проводившихся в Куйбышеве (Самаре) с 1971 по 1993 г. Идея обмена мнениями и контактов специалистов, занимающихся исследованием закрученных потоков, была с энтузиазмом встречена научной общественностью постсоветской России и подхвачена членом-корреспондентом РАН Ю.В. Полежаевым, предложившим организовать первую Российскую конференцию "Закрутка потока для повышения эффективности теплообменников" в Москве в Институте высоких температур РАН с 9 по 11 апреля 2002 г. Всего на конференции ведущими российскими коллективами было представлено 23 доклада.

На второй Российской конференции "Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках", которая проходила 15–17 марта 2005 г. в Московском энергетическом институте (технический университет) и была посвящена его 75-летию, представлено уже около 100 докладов. На третьей и четвертой международных конференциях, проведенных в МЭИ в 2008 и 2011 гг., работало шесть секций и было представлено 120 и 150 докладов соответственно. С лекциями выступили ведущие мировые ученые: А.Е. Bergles (США), John R. Lloyd (США), В.И. Терехов (Россия), D.В. Spalding (Великобритания), N. Syred (Великобритания), А.А. Халатов (Украина), Е.Д. Федорович (Россия) и др.

Конференции 2015 и 2017 г. прошли в Казани (КНИТУ-КАИ) и Новосибирске (ИТ СО РАН). Наряду с известными российскими и зарубежными учеными свои доклады представили многие молодые специалисты. Седьмая конференция "Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках" проведена с 16 по 18 октября 2019 г. в г. Ры-

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5

бинске на базе РГАТУ им. П.А. Соловьева. В рамках мероприятия обсуждался ряд фундаментальных научных проблем, включающих:

 теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей протекания процессов тепло- и массопереноса в закрученных и вихревых потоках однофазных и многофазных сред, в том числе при наличии химических реакций и фазовых превращений;

 теоретическое, численное и экспериментальное исследование вихревого эффекта и возможности его применения для создания эффективных технических устройств;

 интенсификацию процессов смесеобразования, повышение устойчивости и экологических характеристик процессов сжигания различных видов топлива в закрученных потоках;

 – разработку новых и совершенствование существующих методов экспериментального исследования и численного моделирования закрученных и вихревых течений различной природы;

 изучение динамики и свойств крупномасштабных вихревых структур в ограниченных и струйных закрученных потоках;

 исследование характеристик закрученных и вихревых течений на микро- и наномасштабах;

 применение характерных особенностей закрученных течений для интенсификации процессов тепломассопереноса и горения в высокоэффективных технических устройствах различных отраслей: двигателестроительной, аэрокосмической, энергетической, нефтегазовой, химической и др.

Столь разнообразная тематика исследований закрученных течений дала возможность сформировать в процессе проведения конференции шесть отдельных научных секций. Формат конференции исключал стендовые демонстрации работ, что позволило дать возможность устного выступления всем заявленным участникам. Всего в конференции приняло участие порядка 250 ученых и специалистов, сделавших более 100 устных докладов (рис. 1).



Рис. 1. Участники Седьмой конференции "Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках", г. Рыбинск.

2021



**Рис. 2.** Фотографии пламени (а), (г) и примеры изображений HCHO PLIF для продольной (б), (д) и поперечной (y/d = 1.5) (в), (е) плоскостей для  $\Phi = 0.7$  (а)–(в) и  $\Phi = 2.5$  (г)–(е).

### 2. ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

С приветственным словом на открытии конференции выступил академик РАН А.И. Леонтьев, высказавший оригинальную и точную мысль: "Мы – ученые, словно бурлаки на Волге, все вместе тащим баржу науки к новым достижениям и открытиям". Эта метафора одновременно отдает дань как истории Рыбинска, ставшего в XIX в. столицей бурлачества, так и его современной жизни в качестве одного из признанных центров российского и мирового газотурбостроения и изучения закрученных потоков. Настоящая конференция объединяет ученых самой различной специализации начиная с изучающих вихревой эффект и его приложения, исследователей высокоэффективных интенсификаторов тепломассообмена различного назначения и масштаба и заканчивая созданием самого современного расчетного и экспериментального инструментария.

Нельзя не отметить, что проводимые в настоящее время в России исследования закрученных течений имеют достаточно широкую проблематику: от классических задач теоретического описания и экспериментального исследования тепломассообмена и гидродинамики в ограниченных, струйных, двухфазных закрученных потоках до проблем интенсификации процессов, протекающих в сложных технических устройствах и энергетических установках. Перспективным направлением является исследование процессов горения газового топлива в закрученных потоках с высоким пространственным и временным разрешением, результаты которых важны для более глубокого понимания условий возникновения термо-



**Рис. 3.** Осредненные по фазе данные PLIF основаны на временных коэффициентах режимов PIV-данных POD: (a)–(r) –  $\Phi$  = 0.7, (д)–(3) –  $\Phi$  = 2.5 [1].

акустических пульсаций в камерах сгорания газотурбинных установок.

Результаты оптических измерений когерентных структур в закрученной струе с распадом вихря и горением были представлены на пленарных докладах [1, 2]. Рассмотрены две конфигурации горения закрученной пропано-возлушной смеси: белной предварительно перемешанной смеси и богатой предварительно частично перемешанной смеси. Деформации фронта пламени визуализируются с помощью лазерно-индуцированной флуоресценции (PLIF) НСНО. Мгновенные поля скоростей измеряются с помощью метода PIV. Для извлечения когерентных структур из наборов данных они обрабатываются методом proper orthogonal decomposition (POD). Мгновенные снимки PLIF (рис. 2) показали, что фронты пламени сильно искривлены турбулентными флуктуациями. Анализ РОД наборов как PIV-, так и PLIF-данных выявил режимы крупномасштабных деформаций зоны реакции (рис. 3). Установлено, что эти режимы обусловлены двумя различными типами гидродинамической неустойчивости течения. Одним из них является центробежная неустойчивость закрученной струи, приводящая к разрушению вихревого ядра и образованию вторичных крупномасштабных спиральных вихревых структур. Другой режим соответствует крупномасштабным продольным флуктуациям скорости, вызванным колебаниями восходящих потоков продуктов сгорания вследствие естественной конвекции.

На пленарной секции рассматривались вопросы вычислительной гидродинамики (CFD). Профессор К. Напјаlic анализировал проблему выбора оптимального вычислительного подхода, рассматривая прямое численное моделирование (DNS) и вихреразрешающие методы (DES, LES), а также осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье– Стокса (RANS) и смешанные (гибридные) методы [3]. При анализе отрывных, закрученных и вращающихся потоков при высоких числах Рейнольдса и в каналах сложной геометрии хорошо



**Рис. 4.** Сегмент канала с углублениями: вид без верхней стенки (а), многоблочная расчетная сетка (б).

разрешающие структуру течения DNS/LES-методы практически неосуществимы или являются слишком затратными. В таких случаях RANS и гибридные методы RANS/LES, несмотря на их все еще спорное физическое обоснование, часто остаются единственным выбором исследователей, позволяющим использовать доступную вычислительную сетку. Такие потоки встречаются во множестве технических приложений, например в камерах сгорания и горелках, турбомашинах, циклонных сепараторах, крупных трубопроводных системах.

Поскольку ключевым вопросом в таких случаях является выбор оптимальной RANS-модели, в ходе доклада при рассмотрении ряда примеров показано, что наиболее широко распространенные линейные модели с вихревой вязкостью (LEVM, *k*-*e*, k-w и их производные), независимо от различных специальных средств, адаптированных для конкретных потоков, обычно не отражают характерных особенностей таких потоков и их динамики. Напротив, нелинейные модели второго порядка (дифференциальные модели напряжений Рейнольдса, RSM) или основанные на них алгебраические вариации в большинстве случаев превосходят более простые модели. Хотя в вычислительном отношении модели более высокого порядка более требовательны, их более высокая чувствительность оказалась особенно полезной при вычислении потоков, в которых доминируют крупномасштабные нестационарные вихревые системы.

Один из пленарных докладов [4, 5] был посвящен исследованиям, связанным с характеристиками теплообмена в радиальном зазоре лопаток турбины. Особый интерес представляет влияние трансзвуковых течений на теплоотдачу у торцевой поверхности лопатки и аэродинамические потери в зазоре, в том числе развитие и влияние вихрей в зоне радиального зазора. Сопутствующие исследования показывают, что при различной геометрии концевых частей лопаток и различных методах охлаждения наблюдается совершенно разное поведение потока. Образовавшийся в перетекающем через радиальный зазор потоке вихрь увеличивается с ростом величины зазора, при этом более крупные вихри в области концевой части лопатки приводят к большим потерям полного давления.

Профессор Н.В. Корнев [6] в рамках своего доклада рассмотрел новый численный метод моделирования турбулентных потоков, основанный на комбинации сеточного и бессеточного метода вихревых частиц. Предложено расщепление уравнений Навье–Стокса по масштабам, описывающих движение крупномасштабных и мелкомасштабных структур с учетом их взаимодействия. Выполнена верификация и валидация для ряда тестовых примеров турбулентных течений, включая свободную затухающую турбулентность в периодическом кубе, свободную струю и течение в канале.

Еще одним направлением исследований являются поверхностные вихрегенераторы, которые зарекомендовали себя как эффективные инструменты интенсификации теплообмена. Среди них особый интерес вызывают пакеты лунок-ямок, для которых характерно превышение темпа роста теплоотдачи над увеличением гидравлических потерь. В работах [7–9] численно моделируется усиление теплопередачи в пространстве воздушного конденсатора за счет использования пакета встроенных овально-траншейных углублений, наклоненных под углом 45° к набегающему потоку при Re = 6000. Рассматривается узкий участок канала с 31 однорядной овальнотраншейной лункой (рис. 4). Глубина лунок изменяется от 0 до 0.2. Гидравлические потери не превышают 70% при увеличении теплопередачи в 2.4 раза по сравнению с плоскопараллельным каналом.

Несмотря на бурное развитие центров по исследованию вихревого эффекта, широкого внедрения в технику и производство он не получил, но, тем не менее, продолжает интересовать ученых всего мира с позиций его применения для интенсификации теплофизических процессов. Области его практического применения достаточно обширны: от проблем криогеники до интенсификации теплофизических процессов термостатирования, осушки, горения и др. Если в вопросах технического применения наблюдаются успешно развиваемые инновационные наработки, то в проблеме теоретического описания можно отметить лишь застой с попытками реанимации давно апробированных и относительно некорректных подходов, предложением гипотетических объяснений явлений при отсутствии их обоснования с позиций философии научного подхода. Один из пленарных докладов конференции [10, 11] содержал краткий исторический обзор развития вихревого эффекта в Советском Союзе и в современной России. Изложены фундаментальные проблемы теоретического описания физической сути явления энергоразделения с историческим анализом от Ранка до настоящего времени. Подтверждена целесообразность подхода на основе гипотезы взаимодействия вихрей с генерацией вторичных вихревых структур.

Исследования закрученных потоков с фазовыми превращениями сфокусированы на применении интенсификаторов теплообмена на макро-, микро- и наномасштабах для повышения критических тепловых нагрузок и увеличения теплосъема с поверхности. В докладе [12] представлены экспериментальные данные для критической тепловой нагрузки при кипении воды в трубе со скрученной лентой, рассмотрен кризис теплообмена при кипении водных растворов и наножидкостей, предложен способ формирования спиральных траншей в слое наночастиц.

Несмотря на то, что проблема тепломассопереноса в отрывных течениях за обратным уступом к настоящему времени стала классической, интерес к ней не ослабевает в силу недостаточно полной изученности трехмерного поля течения и сложного теплообмена. Важной причиной, стимулирующей развитие данного направления науки, является поиск методов управления теплообменом в отрывных потоках. Профессором В.И. Тереховым [13, 14] представлены краткий обзор современного состояния исследований по данной тематике в РФ и в мире и результаты численного моделирования газокапельных отрывных течений за обратным расширением трубы, полученные в ИТ СО РАН за последние 10 лет. Рассмотрена задача о динамике двухфазного газокапельного отрывного турбулентного потока при наличии теплообмена со стенками канала. При решении используются RANS-уравнения, записанные с учетом обратного влияния частиц на процессы переноса в газе. Показана применимость использования эйлерова подхода для описания динамики и тепломассопереноса в газокапельных течениях за обратным уступом и после внезапного расширения трубы при наличии испарения дисперсной фазы. Исследовано влияние изменения основных параметров двухфазного потока, таких как концентрация капель, их начальный размер, скорость газокапельного течения и плотность теплового потока на стенке трубы, на структуру течения турбулентность и теплоперенос.

Одним из перспективных направлений развития энергетических установок является применение микроструктурных аппаратов с рекордной удельной поверхностью, позволяющих значительно интенсифицировать процессы тепломассообмена. Отсутствие надежных методов расчета структурных насадок с закруткой потока и микроструктурированных рабочих поверхностей в значительной степени сдерживает разработку энергетических установок для водородной и малой распределенной энергетики и обусловлено слабо изученной взаимосвязью процессов на микро- и макромасштабах. Профессором В.В. Кузнецовым представлены результаты физического и математического моделирования многомасштабной структуры течений и тепломассообмена при фазовых и химических превращениях в микроструктурных аппаратах различного применения, высокоинтенсивных системах охлаждения на основе микроканалов, реакторов-теплообменников водородной энергетики и аппаратов получения синтетического жидкого топлива [15].

Отдельно следует выделить несколько направлений теплофизических исследований в области повышения эффективности и надежности судовых ядерных энергетических установок. Среди них особую актуальность имеют работы О.В. Митрофановой [16]: влияние закрутки потока и вихревой структуризации течений в сложных каналах многоконтурной циркуляции теплоносителя и рабочих сред на безопасность и надежность работы транспортных ядерных энергетических установок (ЯЭУ); устранение эффекта снижения теплогидравлической эффективности ЯЭУ при повышении мощности ядерного реактора; исследование механизмов генерации акустических колебаний в теплогидравлическом контуре и других системах ЯЭУ, что, в частности, связано с необходимостью разработки конструкторских решений, направленных на подавление виброшумовых эффектов.

# 3. ГИДРОДИНАМИКА И ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ЗАКРУЧЕННЫХ ПОТОКАХ

Представлены результаты численного и экспериментального исследования трехмерного течения в модели трансплантата бедренной артерии со спиральным гребнем на стенке [17]. Интенсивность закрутки потока, образующегося в трансплантате, соответствует типичному значению, имеющему место в здоровых артериях. Модели течения, полученные для спирально-гребневого трансплантата, сравниваются со случаем течения в трансплантате без гребня (рис. 5). Выявлено, что в случае закрученного течения сдвиговые напряжения в зоне шва значительно выше, а колебательный сдвиг ниже, чем в стандартном трансплантате без спирального гребня. Обнаруженные вихревые изменения характеристик потока могут привести к значительному снижению скорости окклюзии трансплантата.

С точки зрения управления параметрами струйных течений в различных технических устройствах перспективными объектами исследований являются когерентные структуры, формирующиеся в закрученных турбулентных струях. С этим связан большой интерес к проблемам теоретического и экспериментального изучения таких явлений, как распад вихря в закрученной кольцевой струе, неустойчивость, прецессия вихревого ядра, переза-



**Рис. 5.** Линии тока, вычисленные для трансплантата без спирального гребня (а), и (б) для трансплантата со спиральным гребнем [17].



**Рис. 6.** Вид в ближнем поле для S = 0.6 (а) и S = 0.7 (б); красная изоповерхность — нулевые значения осевой скорости, осредненной по времени; спиральная когерентная структура идентифицируется изоповерхности мгновенного давления [18].



**Рис.** 7. Осредненные по времени поля продольной завихренности (а)–(г), продольной скорости (д)–(з) и вертикальной скорости (и)–(м) в различных сечениях области ламинарного течения: (а), (д), (и) – x = 1; (б), (е), (к) – x = 2; (в), (ж), (л) –x = 3; (г), (з), (м) – x = 4 [19].

мыкание и отрыв вихревых колец, формирование концентрированных воздушных вихрей в потоках с винтовой спиральностью.

В [18] выполнено LES моделирование кольцевой закрученной турбулентной струи с высокими значениями параметра закрутки S = 0.6 и 0.7, соответствующими конечной стадии распада вихря, т.е. когда две рециркуляционные зоны разделяются и окончательно сливаются. Число Рейнольдса, основанное на среднерасходной скорости и наружном диаметре трубы, равно 8900, а отношение наружного диаметра к внутреннему равно 2. Наблюдаются интенсивные спиральные когерентные вихревые структуры, сопровождающие этот процесс (рис. 6).

В [19, 20] исследовано поле завихренности в двух параллельных встречно закрученных затопленных струях вязкой несжимаемой жилкости в ламинарном и турбулентном режимах (рис. 7). В [19] показаны различные механизмы взаимодействия продольных вихрей в ламинарном и турбулентном потоках. Такими механизмами являются диффузия и аннигиляция завихренности в ламинарных струях и неустойчивость Кельвина-Гельмгольца в турбулентных. Дальнее поле продольной завихренности – это квадруполь в ламинарных струях, в турбулентном потоке оно не имеет четкой структуры (рис. 7). Описан механизм генерации квадрупольного продольного поля завихренности при слиянии двух ламинарных струй в одну. Получено аналитическое выражение для дальнего поля продольной завихренности. Проведено прямое численное моделирование взаимодействия двух турбулентных струй.

Влияние вязкости на распространение волн в закрученных струях описано в [21]. Закрученная струя моделируется цилиндрическим профилем осевой скорости с постоянной осевой завихренностью в невозмущенном состоянии. Струя окружена вращающейся без завихрений невязкой несжимаемой жидкостью (т.е. потенциальным потоком). Асимптотическое решение залачи об осесимметричном вихре, порождаемом вращающимся бесконечно протяженным круговым цилиндром, в вязком теплопроводном идеальном газе для случая больших чисел Рейнольдса приведено в [22, 23]. Объясняется немонотонное поведение циркуляции по расстоянию от центра вихря. Выявлен ряд условий, гарантирующих, что циркуляция выше, чем в случае несжимаемой жидкости. Изучено влияние числа Маха на решение задачи.

В [24] представлено полуаналитическое решение задачи о затухании закрутки ламинарного потока в кольцевом канале с постоянным значением радиальной скорости на входе. Установлено, что наиболее медленные процессы распада вихревых структур при ламинарном вязком течении описываются экспоненциальной функцией.

Частотная характеристика закрученного потока за осевым завихрителем изучена в [25, 26]. Рассматривается распад вихря, приводящий к образованию прецессирующего вихревого ядра (ПВЯ). Исследовано влияние интенсивности закрутки и степени сужения сопла на частотную характеристику ПВЯ (рис. 8). Режимы с ПВЯ определялись с по-



Рис. 8. Зависимость частоты ПВЯ от расхода:  $1 - D_e = 30$  мм,  $S_p = 0.9$ ; 2 - 30, 1.2; 3 - 40, 0.6; 4 - 40, 0.9; 5 - 40, 1.2;  $\delta - 52$ , 0.6; 7 - 52, 0.9; 8 - 30, 1.2; 9 - 76, 0.3; 10 - 76, 0.6.

мощью двух микрофонов. Число Струхаля линейно зависит от параметра закрутки и слабо от числа Рейнольдса. Частотные характеристики закрученных потоков с ПВЯ обобщены эмпирической зависимостью числа Струхаля от модифицированного геометрического параметра закрутки для класса осевых лопастных завихрителей, которые наиболее широко применяются в машиностроении.

В работе [27] предлагается использовать винтовую систему координат для численного моделирования вязкого течения в канале со спиральными ребрами. Проанализировано влияние четырех видов ребер на структуру течения. Численные результаты течения жидкости в канале со спиральными ребрами показали, что наибольшая интенсивность перемешивания слоев жилкости наблюдается при попарно различающихся по высоте ребрах. Зависимости коэффициента трения Дарси от числа Рейнольдса для высоты ребер в диапазоне от 0.2 *R* до 0.6*R* показали, что наибольшее увеличение гидравлического сопротивления происходит в диапазоне чисел Рейнольдса до 400. Чем выше высота ребер, тем больше разница между значениями гидравлического сопротивления для S/D = 3, S/D = 4, S/D = 5.

Исследования критических режимов истечения и взрывного вскипания в закрученных потоках перегретой жидкости [28, 29] связаны как с проблемой безопасности элементов энергетического оборудования, так и с широкой сферой применения закрутки потока в различных технологических процессах, в частности в процессах с горением. В [28] проведено экспериментальное исследование эволюции струи вскипающей воды и этанола с увеличением уровня перегрева в потоке для нескольких окружных скоростей потока (рис. 9). Выявлена степень влияния скорости вращения при различных степенях перегрева (низкой, высокой и достижимой) на распыл. Установлена решающая роль закрутки потока в условиях низких перегревов. При высоких и достижимых перегревах влияние интенсивного кипения на распыливание становится решающим.



**Рис. 9.** Сравнение форм горячих струй этанола при различных температурах в отсутствие (а), (в), (д) и при наличии предварительной частоты вращения 1800 об./мин (б), (г), (е): (а), (б) – T = 400 K; (в), (г) – 440 K; (д), (е) – 470 K [28].

Полного разрушения струи, которое наблюдается при отсутствии или при малых скоростях вращения, не происходит в условиях высокоинтенсивной закрутки. Флуктуации обнаружены в прецессирующей струе при малых перегревах жидкостей.

# 4. ГОРЕНИЕ ПРИ ЗАКРУТКЕ ПОТОКА

Применение отрывных и закрученных течений для интенсификации процессов переноса в различных областях техники, например при стабилизации процесса горения в топках, для сепарации частиц в циклонных аппаратах, в пылеугольных горелках, системы распыла жидкого топлива и др., стимулировало накопление обширного научного материала по различным аспектам однофазных отрывных и закрученных потоков.

В докладе [30] представлены основные закономерности физико-химических процессов при сжигании природного газа, сырой нефти и дизельного топлива в стесненных условиях маломощного жаротрубного котла и определено влияние нагрузки котла на эксплуатационные характеристики. По результатам расчетных исследований предложена новая конструкция комбинированных низкоэмиссионных горелок ступенчатого горения. Определены их оптимальные геометрические характеристики, обеспечивающие наилучшие условия протекания процессов горения и снижающие выход NO<sub>x</sub> на 10–15%.



Рис. 10. Противоточное горелочное устройство [34, 35].

Представлены результаты [31, 32] промышленных испытаний котлов с использованием вихревой технологии сжигания твердого топлива, которые показали снижение выбросов оксидов азота в 3.5-4 раза, существенное уменьшение разрушения поверхности нагрева, повышение КПД котлов. Наличие двух смещенных противоположно направленных потоков создает крутящий момент, обеспечивающий многократную принудительную циркуляцию крупных и средних частиц топлива в нижней части топки. Нижняя вихревая зона увеличивает КПД объема сгорания и время пребывания топлива в камере сгорания, что позволяет более эффективно сжигать грубое топливо, вплоть до дробленого. Показано, что при использовании вихревой технологии сжигания зола имеет более мелкодисперсную зернистую текстуру, меньшую степень плавления, что обусловлено большим временем пребывания топлива в топках модернизированных котлов и эффективностью их выгорания. Получен более низкий уровень максимальной температуры в камерах сгорания и более низкое содержание тяжелых металлов в летучей золе.

Вихревые горелочные устройства получили самое широкое распространение в настоящее время. Актуальной является разработка таких горелочных модулей, которые могли бы обеспечить сжигание нескольких видов топлива: твердого, жидкого и газообразного. Важным в этой связи является организация плавного перехода между различными видами топлива без снижения тепловой мощности горелки. Опыт исследования вихревых горелочных устройств показывает, что именно противоточные горелки имеют наибольший потенциал в плане организации многотопливного сжигания с высокими энергетическими и экологическими характеристиками. Представлены результаты численного моделирования процесса горения торфяной пыли в прямоточной вихревой камере сгорания [33] и противоточной вихревой горелке (рис. 10) [34, 35]. Использование таких устройств обеспечивает высокую эффективность сгорания твердого топлива и низкий выброс загрязняющих веществ, но формирование высокотемпературных зон внутри камеры сгорания требует разработки надежной системы охлаждения.

Закрутка потока используется и для интенсификации массообмена в ближней области свободных и импактных реагирующих струй и обеспечения безуносного горения в широких пределах отношения коэффициентов топливоокислитель. Импактная струя с горением является одной из конфигураций горения вблизи твердой поверхности, которая реализуется при интенсивном нагреве объектов в процессе их термической обработки или плавлении. Однако структура потока импактных закрученных струй с горением изучена недостаточно. В работах [36, 37] представлены результаты экспериментального исследования структуры течения и когерентных структур в импактных струях с сильным завихрением и горением обедненной пропановоздушной смеси комбинированным применением OH, HCHO PLIF и PIV. Коэффициент эквивалентности смеси составлял 0.7, число Рейнольдса струи – 5000. Для пламени обнаружено значительное увеличение интенсивности флуоресценции формальдегида и других органических соединений при возбуждении на длине волны 355 нм в пристеночной области на расстоянии трех калибров от сопла до поверхности (рис. 11). Предполагается, что этот эффект обусловлен охлаждением продуктов сгорания за счет теплообмена с поверхностью, понижением температуры внутри зоны рециркуляции и снижением полноты сгорания топлива.

Проблеме повышения качества смешения топливо-воздушных смесей в закрученном потоке уделяется большое число расчетных и экспериментальных работ. Процесс смешения играет существенную роль в формировании состава смеси в зоне рециркуляции, и знание основных зависимостей может быть весьма полезным при объяснении сложных процессов смесеобразования, стабилизации пламени и горения смеси, происходящих в первичной зоне камеры сгорания.

В работе [38] исследован изотермический закрученный поток на выходе из модельной горелки с радиально-лопастным завихрителем. Измерены распределения скорости при изменении угла наклона лопаток завихрителя и числа Рейнольдса. Рассмотрены различные определения интегрального параметра закрутки, в том числе их корреляции с геометрическим параметром закрутки и простым отношением максимальных скоростей в профиле. При  $S_p > 0.6$  эта корреляция перестает существовать и в потоке возникают центральная



**Рис. 11.** Среднее поле скоростей (а), распределение интенсивности флуоресценции в продольном сечении OH\* (б) и HCHO (в), (г) фотография пламени (H/d = 1, S = 1) [36].

зона рециркуляции и прецессирующее вихревое ядро. Показано, что число Струхаля имеет нелинейную зависимость от параметра закрутки.

Проведены экспериментальные исследования перемешивания потока за осевым завихрителем [39, 40]. Полученные результаты были сопоставлены с численными расчетами с использованием различных моделей турбулентности. Наилучшие качественные и количественные результаты при численном моделировании получены с использованием модели турбулентности DES в нестационарных расчетных условиях.

К рассмотренным фундаментальным проблемам можно отнести применение закрутки потока для снижения экологического воздействия угольных ТЭЦ и камер сгорания газотурбинных двигателей. Обсуждался [41–43] вклад коллективных эффектов в процесс горения системы диффузионных реагирующих струй с закруткой потока (рис. 12), влияние расстояния от сопла до импактной поверхности, числа Рейнольдса, коэффициента избытка топлива и степени закрутки потока на характерные режимы горения импактного закрученного пламени. Проведено обсуждение проблемы детального изучения зависимостей коэффициента смешения в закрученном потоке [39].

# 5. ЗАКРУЧЕННЫЕ И ВИХРЕВЫЕ ТЕЧЕНИЯ В ЭЛЕМЕНТАХ ГАЗОТУРБИННОЙ, АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Обширный цикл научно-исследовательских работ, результаты которых докладывались на конференции, посвящен физическому и математическому моделированию структуры течения, тепло- и массообмена закрученных и вихревых потоков в элементах проточной части газотурбинной техники [44–46], камерах сгорания и отрывных диффузорах [47, 48], каналах систем охлаждения лопаток турбин [49, 50], теплообменников, в энергетическом обо-



**Рис. 12.** Сравнение фотографий пламени и изоповерхностей массовой доли ОН: (а) Re = 124, эксперимент; (б) 124, расчет; (в) 610, эксперимент; (г) 610, расчет [41].

рудовании [51], динамике газожидкостных пото-ков, пленок и капель [52–54].

В докладе [55] представлены результаты исследования особенностей использования винтов с различными геометрическими параметрами (рис. 13) в качестве турбин плавучих и погружных микроГЭС методами оптической диагностики (PIV) и численного моделирования (LES). Изменение шага винта значительно влияет на структуру потока за винтовым ротором. Винтовой ротор с шагом винта, равным половине его длины, обладает хорошими энергетическими характеристиками и обеспечивает наилучшую гидродинамическую структуру течения.

В [45] исследована возможность активного воздействия закрученной периферийной струи на границу раздела до- и сверхзвуковых потоков, которая может изменять направление продуктов сгорания на выходе из сопла. Показано, что выдуваемая поверхностная пленка жидкости повышает эффективность охлаждения, которая ограничена величиной, определяемой соотношением Кутателадзе—Леонтьева для ламинарных режимов течения. Благодаря закрутке струи охладителя, испаряющиеся частицы жидкости в поле центробежных сил (как наиболее тяжелые компоненты в потоке) удерживаются вблизи ограничивающей стенки, а



**Рис. 13.** Фотографии винтовых роторов с различными геометрическими параметрами (а) и экспериментальной установки (б) [55].



Рис. 14. Линии тока в вихревой трубе в ламинарном режиме работы [62].

не распространяются на весь слой смешения, как это имеет место в незакрученном потоке. Также закрученная струя способствует удержанию и меньшему испарению жидких пленок.

Исследовались аэродинамика и конвективный теплообмен в пристенной области потока в относительно длинных циклонных камерах [56, 57]. Для анализа характеристик теплообмена в пристенной зоне течения использовалась струйная модель закрученного потока. Течение на боковой поверхности рабочего объема представлялось в виде развитого турбулентного струйного течения, распространяющегося вдоль криволинейной стенки с постоянным радиусом продольной кривизны. Учитывается также влияние начального необогреваемого участка, в котором происходит закрутка потока. Получены уравнения для расчета толщины пограничного слоя и локальных коэффициентов теплоотдачи вдоль траектории течения.

# 6. ВИХРЕВОЙ ЭФФЕКТ. ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКРУТКИ ПОТОКА

Относительно подробно затронуты наиболее характерные эффекты процесса с описанием технических приложений в направлении энергоразделения и повышения эффективности теплофизических процессов в различных технологиях и технических устройствах от охлаждения до горения.

Представлены результаты экспериментальных исследований вихревого эжектора [58, 59]. В частности, исследованы различные геометрические варианты вихревой камеры эжектора. Показано, что наиболее эффективной работе соответствует соотношение диаметров вихревой и смесительной камер, равное 2. Это обеспечивает самые высокие значения коэффициента эжекции и самые низкие значения относительного давления на пассивном сопле. Один из докладов [60, 61] посвящен исследованию влияния частичной за-



**Рис. 15.** Векторы скорости в поперечных сечениях вихревой трубы.

крутки активного потока на эффективность работы эжекторного устройства.

Несколько работ посвящено исследованию рабочего процесса вихревой трубы в ламинарном режиме течения на входе [62, 63]. Проанализировано влияние геометрических и режимных параметров на эффекты разделения энергии. Рассчитаны основные параметры потока и его структура (рис. 14). Выявлены предложенные причины переноса энергии в виде тепла от осевых газовых масс к периферийным.

Исследования интенсификации процессов теплопереноса в вихревой трубе представлены в докладах [64, 65]. Рассматривается вихревая труба с внутренними интенсификаторами в виде выпуклых и вогнутых полусфер. Показано, что по сравнению с гладкой камерой энергоразделения коридорное расположение выпуклых сферических интенсификаторов позволило в 1.5 раза увеличить коэффициент теплопередачи. Выполнен сопоставительный анализ особенностей температурной стратификации в вихревой трубе и трубе А.И. Леонтьева [65].

В докладе [66] приведены результаты нестационарного численного моделирования газодинамического течения в вихревой трубе Ранка—Хилша. Показано (рис. 15), что формирование спиральной структуры течения в вихревой трубе нестационарно и существует собственное вращение спирального вихря. Несмотря на то, что интенсивность этого вращения мала по сравнению с основным вращательным потоком, его вкладом в распределение термогазодинамических параметров в камере разделения энергии нельзя полностью пренебречь.

В [67] рассматривалось практическое применение вихревой трубы в качестве вихревого сепаратора-расширителя водяного пара для ПГУ с влажнопаровой трубиной. Численно исследованы различные варианты геометрии сепаратора, выбран оптимальный вариант с точки зрения массового расхода пара и степени сухости.

# 7. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ЗАКРУЧЕННЫХ ПОТОКОВ

Доклады данной секции были посвящены численному и экспериментальному уточнению макро- и микроструктуры закрученных потоков, динамики формирования когерентных вихревых структур и их взаимодействия, явления распада вихря, перезамыкания вихревых колец и их неустойчивости.

Большое внимание в настоящее время уделяется проблемам экспериментального исследования структуры сложных закрученных течений с использованием оптических и теневых методов, температурных полей методами рэлеевской и ИК-термометрии. В работе [68] сообщается о совместном применении методов оптической трассерной анемометрии stereo PIV и плоскостной лазерно-индуцированной флуоресценции (PLIF) для измерения полей скорости и температуры в затопленной закрученной струе воды, натекающей на плоскую нагретую поверхность. Одновременно измерялась температура охлаждаемой струей поверхности с помощью высокоскоростной ИК-камеры. В докладе [69] проведено исследование структуры течения и турбулентного перемешивания в модельной атмосферной вихревой горелке Turbomeca при различных числах Рейнольдса с использованием современных методов оптической диагностики (PLIF) и численного моделирования (LES). Численное моделирование показывает хорошее совпадение с экспериментальными результатами (рис. 16). Полученная информация свидетельствует о том, что на всех режимах наблюдаются ярко выраженные области с большой долей не перемешанного топлива. Высокая скорость струи подаваемого топлива оказывает влияние на центральную зону рециркуляции, что, вероятно, и является основной принеудовлетворительного чиной перемешивания топлива и воздуха в начальной области течения.

В работе [49] представлены результаты экспериментального измерения коэффициентов теплоотдачи при течении теплоносителя во внутренних каналах лопаток турбины со встроенной вихревой матрицей. Для определения коэффициентов теплопередачи используется нестационарная инфракрасная термография, в основе которой лежит метод теплового регулярного режима первого рода. Представлены описание используемой методики и результаты ее апробации на тестовой задаче при различных числах Рейнольдса. Экспериментально определены пределы применимости предложенного метода по числу Био.

На конференции также обсуждался широкий круг фундаментальных проблем, связанных с теоретическим описанием процессов, протекающих в ограниченных и струйных закрученных потоках, вихревых и отрывных зонах, однофазных



**Рис. 16.** Мгновенное (а)–(в) и среднее по времени (г)–(е) распределение паров ацетона, измеренное методом PLIF и рассчитанное на модели LES (ж)–(и) для различных чисел Рейнольдса: (а), (г), (ж) – 5000; (б), (д), (з) – 15000; (в), (е), (и) – 30000 [69].

и двухфазных течениях. Обсуждались фундаментальные проблемы переноса, смесеобразования и горения газового топлива в закрученном турбулентном потоке с использованием панорамных оптических методов. Акцент сделан на количественной оценке вклада когерентных структур в кинетическую энергию турбулентности, турбулентный перенос и тепловыделения в процессе горения при различных значениях интенсивности закрутки. Проанализирована аэродинамическая структура течения, основанная на математической модели турбулентной изотермической аэродинамики камеры сгорания с четырьмя подводами. Выявлено, что при симметричных условиях выхода потока в камере сгорания по всей ее высоте образуются четыре устойчивые вихревые структуры.

Сравнение пределов применимости k-w- и RSM-моделей турбулентности в задаче интенсификации массообмена в поворотно-расширяющемся канале описано в докладе [70]. Проведены измерения кинематических характеристик в поворотно-расширяющемся потоке. Для диагностики турбулентного массообмена использовалась лазерная доплеровская анемометрия. По результатам экспериментальных исследований проведена верификация численного моделирования турбулентного течения, основанного на полуэмпирических моделях турбулентности: k-w и RSM. Лучшее совпадение с экспериментом получено с использованием модели переноса напряжений Рейнольдса [71].

В работе [72] предложены и исследованы численно две схемы сжигания кузнецкого угля с удалением твердого шлака: схемы с прямым впрыском пылеугольного топлива и схемы с бункером пылеугольного топлива. Обе схемы основаны на использовании прямоточных горелок и противо-


Рис. 17. Расчетная область и мгновенное поле скорости [74].

положно расположенных сопел, ориентации горелок вниз под углом и использовании ступенчатого сжигания топлива. Результаты моделирования показали устойчивое горение топлива, потери углерода в золе не более 2% и концентрацию оксидов азота в дымовых газах не более 350 мг/м<sup>3</sup> [73].

Применение вихреразрешающих методов в вычислительной гидродинамике является многообещающим подходом для анализа структуры закрученных и вихревых потоков. Так, в докладе [74] представлены результаты моделирования методом LES свободной закрученной струи с числом Рейнольдса Re = 10<sup>4</sup> для различной интенсивности закрутки (рис. 17). Моделирование проводилось для шести интенсивностей закрутки: 0, 0.15, 0.225, 0.3, 0.46, 0.63. Показано, что в последнем случае на оси струи образуется область возвратного течения, а также явление распада вихря с образованием центральной зоны рециркуляции.

### 8. ТЕПЛОМАССООБМЕН И ГИДРОДИНАМИКА НА МАКРО-, МИКРО- И НАНОМАСШТАБАХ

В рамках данного направления рассмотрены причины многомасштабной самоорганизации течения в структурных насадках, приводящие к развитию конвективных течений и капиллярно-гравитационной неустойчивости, что снижает эффективность процессов тепломассообмена. Обсуждены вопросы разработки физических и математических моделей тепломассообмена для расчета ректификационных колонн и градирен, пластинчато-ребристых испарителей и конденсаторов воздухоразделительных установок, систем сжижения природного газа с поверхностной интенсификацией процессов тепломассообмена.

Управление теплообменом в канале за уступом возможно за счет установки дефлекторов (рис. 18) [13]. Это способ непосредственного воздействия на поток за счет разрушения крупномасштабных когерентных структур. Выполнено исследование влияние установки одного дефлектора различной формы на теплообмен за обратным уступом. Показано, что дефлекторы влияют на положе-



**Рис. 18.** Схема обратного уступа (а) и используемых дефлекторов (б) [13].

ние максимумов теплопередачи. Для обеспечения максимального теплосъема вблизи стенки уступа лучше использовать плоский дефлектор, перпендикулярный потоку. Использование всех рассмотренных дефлекторов приводит к увеличению гидравлических потерь, а теплогидравлическая эффективность всех исследованных дефлекторов менее 1.

В докладе [75] представлены новые обобщенные корреляционные зависимости для расчета коэффициента трения и теплоотдачи при течении в трубах с внутренним винтовым оребрением. Приведенные соотношения могут применяться для течения однофазной ньютоновской жидкости в широком диапазоне чисел Рейнольдса и Прандтля и в широком диапазоне геометрических параметров внутреннего спирального оребрения: числа заходов, высоты оребрения, относительного расстояния между ребрами и угла наклона спирали [76].

Для рациональной интенсификации теплообмена в компактных высокоэффективных пластинчато-ребристых теплообменниках за счет рассечения ребер и диафрагменных пережатий требуется проведение обширных экспериментальных исследований их теплогидравлической эффективности. В [77] представлен экспериментальный метод для непосредственного определения коэффициента потерь давления на трение в каналах теплообменного аппарата очень малых размеров. Получены теплофизические и аэродинамические характеристики исследуемой поверхности теплообмена в критериальном виде для проведения достоверных конструктивных расчетов полноразмерных теплообменных аппаратов различного назначения. Доказана возможность уменьшения объема и массы теплообменного аппарата при использовании пластинчато-ребристой теплообменной поверхности с рассеченными каналами и диафрагменными пережатиями.

В [8] рассмотрено явление аномальной интенсификации теплообмена в наклоненной траншее в узком облуненном канале. Проведены численные и экспериментальные исследования течения по поверхности теплообмена с овально-траншейными и овально-дугообразными углублениями (рис. 19). Представлена сравнительная оценка таких генераторов турбулентности с овальными и полусферическими лунками. Показано, что лун-



**Рис. 19.** Геометрия (а) и результаты расчета (б) линий тока и теплоотдачи в овально-траншейных и овально-дугообразных углублениях [8].

ки с относительными геометрическими размерами l/b = 4.7-5.78, h/b = 0.18-0.37, r = 0.025b и углом атаки  $45^{\circ}$  демонстрируют наилучшую теплоотдачу.

В области исследования закрученных газокапельных потоков на конференции рассмотрен важный с научной точки зрения вопрос эффективного охлаждения и стабилизации температуры высоконагруженных теплообменников, основанный на использовании дисперсного потока [78]. Проанализировано влияние основных параметров двухфазного закрученного потока, таких как концентрация капель, их начальный размер, скорость газокапельного течения и плотность теплового потока, на структуру течения, турбулентность и теплоперенос [79]. Установлена корреляция коэффициента теплоотдачи с массовым расходом воздуха. Показано, что увеличение теплопередачи практически прекращается при определенном значении массового расхода несущей газовой среды  $x \approx 0.045$ .

Проведено расчетное исследование влияния формы микромиксера с цилиндрическим участком закрутки потока на эффективность перемешивания (рис. 20) и потери давления в широком диапазоне чисел Рейнольдса 1 ≤ Re ≤ 300 [80]. Установлено, что с увеличением числа сегментов миксера падение давления и эффективность перемешивания также возрастают во всем диапазоне чисел Рейнольдса. Полученные результаты сравнивались с аналогичными по постановке задачи и начальным условиям микромиксером Т-типа соответствующей длины. Получена зависимость относительной приведенной эффективности перемешивания от числа Рейнольдса. Выявлено, что применение микромиксеров со сложной гео-



**Рис. 20.** Распределение концентрации при Re = 120 [80] в различных поперечных сечениях миромиксера: (а) 700 мкм, (б) 400, (в) 200, (г) 100.

метрической формой позволяет интенсифицировать процессы перемешивания, особенно при низких числах Рейнольдса.

Экспериментально исследовалась интенсификация теплообмена при кипении хладагента R134а в горизонтальной трубе с шероховатостью стенки в виде метрической резьбы с глубиной резания  $\Delta =$ = 0.45 мм и шагом t = 1 мм, а также со вставленной скрученной лентой со степенью закрутки s/d = 3 и 6. Исследования проводились в диапазоне рабочих параметров: число Рейнольдса по скорости циркуляции жидкости Re = 16000 - 33000, плотность теплового потока  $q = 70 - 136 \text{ kBr/m}^2$ . Массовая доля пара, рассчитанная с учетом подводимого теплового потока на выходе из рабочей секции, достигала x = 0.113 - 0.323. Использование скрученных лент при течении в шероховатой трубе так же, как и в гладкой, приводит к выравниванию температурных неоднородностей в азимутальном направлении и способствует интенсификации теплообмена при кипении.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный обзор пленарных, проблемных и секционных докладов, содержащих новые и важные результаты исследований, свидетельствует о высоком научном потенциале отечественных и зарубежных ученых в исследовании вихревых и закрученных потоков. Выбор рациональных форм проточных частей оборудования при использовании вихревых и закрученных токов для повышения эффективности работы теплоэнергетического оборудования, режимов течения и горения на основе глубокого изучения локальных параметров течения и теплообмена являются основными задачами исследований.

Результаты конференции свидетельствуют о том, что возросло количество научно-исследовательских работ в области изучения аэрогидродинамики и тепломассообмена в закрученных и вихревых потоках с использованием бесконтактных оптических исследований PIV, PLIF, высокоскоростной и инфракрасной видеосъемки. Важную роль играют разработка и обновление современных вычислительных моделей, отечественного и открытого программного обеспечения. В их основе должны лежать надежные и апробированные модели турбулентности, адаптивные сетки и эффективные процедуры решения задач.

Нерешенной остается проблема повышения квалификации исследователей в области механики жидкости для адекватной постановки математических и физических задач аэрогидродинамики для вихревых и закрученных течений и интерпретации численных и экспериментальных исследований.

По итогам конференции было отмечено, что вопросы совершенствования систем охлаждения и повышения эффективности элементов газотурбинного, теплоэнергетического и теплопередающего оборудования остаются актуальными.

Следующая 8-я Международная конференция "Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках" состоится в 2021 г. в НИУ МЭИ, г. Москва.

Конференция проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-20110).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Markovich D., Dulin V.* On Large-scale Vortex Structures and Flame Front Corrugations in Swirling Jets with Combustion // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 020001.
- Alekseenko S.V., Dulin V.M., Kozorezov Yu.S., Markovich D.M. Effect of High-Amplitude Forcing on Turbulent Combustion Intensity and Vortex Core Precession in a Strongly Swirling Lifted Propane/Air Flame // Combust. Sci. Technol. 2012. V. 184. № 10–11. P. 1862.
- 3. *Hanjalić K., Launder B.* Modelling Turbulence in Engineering and the Environment: Second-moment routes to Closure. Cambridge University Press, 2011. 379 p.
- Collopy H., Sampson M., Ligrani P.M. Recent Research Developments for Turbine Blade Tip Heat Transfer, Including Development and Effects of Tip Leakage Vortices // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 020002.
- Sampson M., Fairbanks A., Moseley J., Ligrani Ph.M., Xu H., Fox H. Linear Cascade and Wind Tunnel Development for Turbine Blade Tip Heat Transfer Investigations with and Without Film Cooling. V. 5A: Heat Transfer. Phoenix, Arizona, USA: Amer. Soc. Mech. Eng., 2019. P. V05AT13A007.
- Kornev N., Samarbakhsh S. Large Eddy Simulation with Direct Resolution of Subgrid Motion Using a Grid Free Vortex Particle Method // Int. J. Heat Fluid Flow. 2019. V. 75. P. 86.
- Isaev S.A., Leontiev A.I., Milman O.O., Nikushchenko D.V., Sudakov A.G. The Effect of Anomalous Enhancement of Vortex Heat Transfer in the Separated Flow in Inclined Oval-trench Dimple and on the Structured Surfaces // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 020003.
- 8. Isaev S.A., Mironov A.A., Popov I.A., Skrypnik A.N., Shelchkov A.V. Heat Transfer Enhancement Using Oval-trench Vortex Generators // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 080004.

- 9. Исаев С.А., Грицкевич М.С., Леонтьев А.И., Попов И.А., Судаков А.Г. Аномальная интенсификация турбулентного отрывного течения в наклоненных однорядных овально-траншейных лунках на стенке узкого канала // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 797.
- 10. *Piralishvili Sh.A.* Vortex Effect: A History on Its Development in the USSR and Russia // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 020004.
- Казанцева О.В., Пиралишвили Ш.А., Фузеева А.А. Численное моделирование закрученных течений в вихревых трубах // ТВТ. 2005. Т. 43. № 4. С. 606.
- 12. *Kuzma-Kichta Y.A., Leontiev A.I.* Choice and Justification of the Heat Transfer Intensification Methods // J. Enhanced Heat Transfer. 2018. V. 25. № 6. P. 465.
- 13. *Terekhov V.I., Dyachenko A.Yu., Smulsky Ya.I.* Heat and Mass Transfer Behind a Backward-facing Step in the Presence of Detached Vortex Generators // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 080001.
- 14. *Terekhov V.I., Smul'skii Ya.I., Sharov K.A.* Experimental Study of the Separated Flow Structure Behind a Backward-facing Step and a Passive Disturbance // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2016. V. 57. № 1. P. 180.
- 15. *Kuznetsov V.V.* Fundamental Issues Related to Flow Boiling and Two-Phase Flow Patterns in Microchannels – Experimental Challenges and Opportunities // Heat Transfer Eng. 2019. V. 40. № 9–10. P. 711.
- Mitrofanova O.V. On the Structural Similarity of Stable Forms of Spiral-vortex Motion // J. Eng. Phys. Thermophys. 2017. V. 90. № 5. P. 1119.
- Ivanova Y.F., Yukhnev A.D., Gataulin Y.A., Smirnov E.M., Vavilov V.N., Moiseev A.A., Vrabiy A.A. Three-dimensional Flow in a Model of the Blood Vessel Graft with a Spiral Ridge on the Wall // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030003.
- Ryzhenkov V.O., Abdurakipov S.S., Mullyadzhanov R.I. The Final Stage of the Vortex Breakdown in the Annular Swirling Turbulent Jet // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030004.
- 19. *Gaifullin A.M., Zhvick V.V.* Vortical Structures in Two Counter-swirling Submerged Jets // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030002.
- Gaifullin A.M., Zhvick V.V. Interaction Between Two Oppositely Swirled Submerged Jets // Fluid Dyn. 2019. V. 54. № 3. P. 339.
- Soldatov I.N., Klyueva N.V. Effects of Viscosity on Inertial Waves in Swirling Jets // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030007.
- 22. Gadzhiev D.A., Gaifullin A.M., Zubtsov A.V. An Axisymmetric Vortex Around a Rotating Infinitely Elongated Circular Cylinder in a Viscous Heat-conducting Gas // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030009.
- Gadzhiev D.A., Gaifullin A.M., Zubtsov A.V. On Vortex Generation by a Rotating Cylinder // Fluid Dyn. 2020. V. 55. № 8. P. 965.
- 24. *Kadyirov A.I., Vachagina E.K.* Semi-analytical Solution of Laminar Flow in a Circular Duct with Constant Value of the Radial Vector at the Entrance // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030011.
- 25. Suslov D.A., Litvinov I.V., Shtork S.I. Frequency Response of Swirl Flow Behind an Axial Swirler // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030012.
- Шторк С.И., Суслов Д.А., Литвинов И.В., Гореликов Е.Ю. Анализ структуры течения в модели микрогидротурбинного аппарата // ПМТФ. 2020. Т. 61. № 5. С. 144.

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

- Kadyirov A.I., Vachagina E.K., Karaeva J.V., Yudakhin A.E. The Viscous Flow in a Channel with Helical Fins // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030008.
- Reshetnikov A.V., Busov K.A., Kapitunov O.A., Panov G.V. Effect of Flow Swirl on the Spray of Boiling Liquid // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030001.
- 29. Решетников А.В., Мажейко Н.А., Скоков В.Н., Коверда В.П. Неравновесные фазовые переходы в струе сильно перегретой воды // ТВТ. 2007. Т. 45. № 6. С. 838.
- 30. Roslyakov P.V., Zaichenko M.N., Khokhlov D.A., Proskurin Y.V. The Effect of the Structure of the Vortex Burner for Combustion Processes in Limited Volumes // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 040001.
- Lyubov V.K., Finker F.Z. Reducing the Environmental Impact of Coal-fired Thermal Power Station // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 040002.
- Lyubov V.K. Influence of Coal Combustion Technology on Boiler Operation Efficiency // Solid Fuel Chem. 2020. V. 54. № 5. P. 260.
- 33. *Prokhorov D.A., Piralishvili Sh.A.* Numerical Simulation of Pulverized Coal Combustion and Comparison with in-furnace Measurements // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 040008.
- Evdokimov O.A., Guryanov A.I., Mikhailov A.S., Veretennikov S.V. A Numerical Simulation of Burning of Pulverized Peat Fuel in a Bidirectional Vortex Combustor // Therm. Sci. Eng. Prog. 2020. V. 17. P. 100510.
- Evdokimov O.A., Guryanov A.I., Mikhailov A.S., Veretennikov S.V., Stepanov E.G. Experimental Investigation of Burning of Pulverized Peat in a Bidirectional Vortex Combustor // Therm. Sci. Eng. Prog. 2020. V. 18. P. 100565.
- 36. *Tolstoguzov R.V., Sharaborin D.K.* Coherent Structures in an Impinging Jet with Swirl and Combustion // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 040004.
- 37. *Sharaborin D.K. et al.* On the Structure of an Impact Jet with Flow Swirling and Combustion // Combust. Exp. Shock Waves. 2020. V. 56. № 2. P. 131.
- Litvinov I.V. et al. Analysis of the Swirl Number in a Radial Swirler // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 040005.
- 39. Nguyen T.D., Aleksandrov Yu.B., Mingazov B.G. Study of Mixing in a Swirling Jet // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 040007.
- 40. Sulaiman A.I. et al. Investigation of the Flow Mixing behind the Flame Tube Head of a Combustion Chamber in a Gas Turbine Engine // Russ. Aeronaut. 2019. V. 62. № 2. P. 281.
- Kalinina K.L., Evdokimov O.A., Guryanov A.I. The Numerical and Experimental Study of the Combustion of Microflame Jet Arrays // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 040003.
- Evdokimov O.A. et al. Special Features of the Formation of Diffusion Reacting Jets in a Swirled Air Flow // J. Eng. Phys. Thermophys. 2018. V. 91. № 5. P. 1267.
- Evdokimov O.A. The Structure of Coaxial Buoyant Jets with Swirl and Combustion // Int. J. Energy Clean Env. 2019. V. 20. № 4. P. 339.
- 44. *Remizov A.E., Gribov M.V., Vinogradova O.V.* Optimization of the Characteristics of the Axial Stage of the Axisdiagonal Compressor by 3D Modeling and Structural-Parametric Analysis // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 050006.
- 45. *Shishkin N.E.* Protecting the Exhaust Chamber Against the Combustion Products of Reactive Engine by the

Swirling Jets // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 050005.

- 46. Shishkin N.E., Terekhov V.I. The Effect of Liquid Phase Temperature and Concentration on Gas–Droplet Cooling Efficiency // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 153. P. 119639.
- 47. *Guryanova M.M., Timofeeva K.R., Guryanov A.I.* Investigation of the Effect of the Output Parameters of the Flow Behind the Compressor on the Gas Dynamics of the Separation Diffuser of the Combustion Chamber // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 050002.
- 48. *Gur'yanova M.M., Piralishvili Sh.A.* Joint Effect of Input Asymmetrical Velocity Profile and Initial Turbulence Intensity on Hydraulics of a Separated Diffuser of GTE Combustion Chamber // Russ. Aeronaut. 2016. V. 59. № 2. P. 197.
- 49. *Kolesova E.G., Zhornik M.N., Kolesova A.A.* The Experimental Study of Heat Transfer in the Channels of the Vortex Matrices of Gas Turbine Blades // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 070005.
- 50. *Remizov A.E., Lebedev V.V., Lebedev O.V.* Specifics of Film Cooling Formation on the Turbine Blade Suction and Pressure Sides when Using Heat Exchange Intensifiers under Conditions of Accelerated Main Flow and Wall Curvature // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 050004.
- 51. Leukhin Yu.L., Pankratov E.V. Aerodynamics and Heat Transfer in a Narrowing Annular Channel with a Swirling Flow and a Different Taper of Inner Surface // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030010.
- 52. Sergeev M.N. On the Stability of a Charged Rotating Droplet in a Stream // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030006.
- 53. *Safronov A.A. et al.* Investigation in the Structure of the Inertial Flow in a Thin Film Formed by a Flow of Falling Drops // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 050003.
- 54. Koroteev A.A. et al. Cavitation Effects on the Work of Disperse Sheet Collectors of Frameless Heat Removal Systems in Outer Space // J. Eng. Phys. Thermophys. 2020. V. 93. № 6. P. 1311.
- 55. Lobasov A.S., Platonov D.V., Dekterev D.A. Experimental and Numerical Study of Screw Rotors Efficiency with Different Geometric Parameters as Turbines in Micro-HPP // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 050001.
- 56. Onokhin D.A., Orekhov A.N., Karpov S.V. Aerodynamics and Convective Heat Transfer at the Inner Wall of the Relatively Long Cyclone Chambers // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 030005.
- 57. *Сабуров Э.Н., Онохин Д.А.* Аэродинамика и устойчивость потока в относительно длинных циклонных камерах // Энергетика. Изв. вузов и энерг. объединений СНГ. 2018. Т. 61. № 6. С. 527.
- 58. Evdokimov O.A. The Influence of the Ratio of the Diameters of the Vortexes and Mixing Chambers of a Vortex Ejector on Its Own Characteristics // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 060001.
- Evdokimov O.A. et al. Experimental Study of Cleaning Aircraft GTE Fuel Injectors Using a Vortex Ejector // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 925. P. 012027.
- 60. *Khaliulin R.R. et al.* Intensification of the Ejection Coefficient in the Gas Ejector due to the Partially Swirled Active Stream // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 060004.

- Халиулин Р.Р., Сыченков В.А., Панченко В.И. Разработка методики расчета эжекторов с малыми коэффициентами эжекции // Изв. вузов. Авиац. техника. 2018. Т. 61. № 1. С. 64.
- Vasilyuk O.V., Piralishvili Sh.A. The Laminar Regime of the Flow in the Vortex Tube // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 060005.
- 63. *Naumkin V.S., Terekhov V.I.* Modeling of the Laminar Regime of the Air Flow in Ranque–Hilsch Vortex Tube // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 060002.
- 64. *Shaykina A.A., Veretennikov S.V., Popkova E.A.* The Effect of Internal Intensifiers on Energy Separation in a Vortex Tube // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 060003.
- 65. Shaykina A.A., Popkova E.A. Analysis of the Operational Processes Realized in Vortex Tubes and in Leontiev's Tubes // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1.060006.
- 66. Veretennikov S.V. The Unsteady Numerical Simulation of the Swirling Flow in the Vortex Tube // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 060008.
  67. Vasilyuk O.V., Veretennikov S.V. Simulation of Vortex
- Vasilyuk O.V., Veretennikov S.V. Simulation of Vortex Expansion Separator for Steam // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 060007.
- 68. Sharaborin D.K., Protasov S.K., Nichik M.Yu. Planar Measurements of Velocity and Temperature Fields in an Impinging Jet with Swirl // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 070001.
- Lobasov A.S., Dekterev Ar.A. Experimental and Numerical Study of Turbulent Mixing Behind a Model Turbomeca Swirl Burner // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 070004.
- Kabardin I.K. et al. Applicability Limits Comparison of k-w Turbulence Model and Reynolds Stresses Transfer Model in the Problem of Intensification of Mass Transfer by Controlled Rotary-divergent Flow // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 070003.

- Kabardin I.K. et al. Calculation-experiment Study of Gas Motion in Controlled Turning-and-Diverging Flow // J. Eng. Thermophys. 2020. V. 29. № 3. P. 393.
- 72. *Prokhorov V.B. et al.* Furnace Numerical Model Development for Checking the Possibility of Boiler Retrofitting from Liquid to Dry Ash Removal // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 070006.
- 73. Volkov E.P. et al. Investigation of the Combustion Process of Solid Fuel in Furnaces with Direct-Flow Burners // Therm. Eng. 2020. V. 67. № 6. P. 365.
- Borynyak K.I., Hrebtov M.Y. Large Eddy Simulation of Turbulent Diffusion in Swirling Jets // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 070007.
- 75. *Popov I.A., Skrypnik A.N., Schelchkov A.V.* Derivation of the Generalized Correlations for Heat Transfer and Friction Factor for the Flow in Pipes with Inner Helical Finning // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 080002.
- 76. *Skrypnik A.N. et al.* Thermohydraulic Efficiency of Tubes with Internal Spiral Finning // J. Eng. Phys. Thermophys. 2018. V. 91. № 1. P. 52.
- Vasiliev V.Ya., Nikiforova S.A. Energy-saving Effect of Rational Enhancement of Heat Transfer in Non-round Surface Channels // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 080003.
- Дедов А.В., Забиров А.Р., Слива А.П., Федорович С.Д., Ягов В.В. Влияние углеродистого покрытия поверхности на теплообмен при нестационарном пленочном кипении // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 72.
- Dedov A. V. et al. The Study of Heat Removal Efficiency Using a Dispersed Flow Method // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 080005.
- Lobasov A.S. et al. Numerical Investigation of the Mixing Efficiency of Fluids in the Micromixer with a Cylindrical Section of a Swirl Flow // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2211. № 1. P. 080006.

———— КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ———

УДК 536. 631

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА

© 2021 г. А. В. Костановский<sup>1, \*</sup>, М. Е. Костановская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ΦГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия \*E-mail: Kostanovskiy@gmail.com Поступило в редакцию 28.01.2021 г. После доработки 19.10.2021 г. Принято к публикации 23.11.2021 г.

Приведены температурные зависимости теплоемкости твердой фазы ниобия и молибдена, рассчитанные на основе экспериментальных данных, полученных методом импульсного электрического нагрева тонких проволочек при скорости изменения температуры ~10<sup>7</sup> К/с. Показано, что температурные зависимости теплоемкости зависят от знака производной от вводимой электрической мощности по времени. Экспериментальные результаты качественно подтверждаются анализом, проведенным на основе аналитических зависимостей для безразмерной температуры, отвечающих задаче о нагреве неограниченного цилиндра внутренними непрерывно действующими источниками тепла при граничных условиях второго рода. Рассмотрены два случая: внутренние источники тепла являются постоянными и линейно зависят от времени. Сделан вывод, что в нестационарном тепловом режиме теплоемкость корректно измерять при отсутствии внутренних источников тепла.

**DOI:** 10.31857/S0040364421050112

## введение

Необходимость изучения теплофизических свойств веществ при температурах Т выше 2000 К стимулировало использование нестационарных методов измерения, в частности, широкое распространение получил метод импульсного электрического нагрева (ИЭН), в котором источником энергии служит кратковременный разряд батареи. Основными параметрами метода ИЭН являются переменные во времени электрический ток, падение напряжения и температура. Экспериментальные результаты определения свойств металлов, таких как теплоемкость, излучательная способность, температура плавления, при скорости изменения температуры  $dT/d\tau \sim 10^3$  K/c согласовывались с величинами, которые были определены стационарными методами. В то же время в работах [1, 2] было показано, что при скорости изменения температуры (твердой фазы)  $dT/d\tau > 10^6$  К/с возникают процессы, которые проявляются в превышении температуры плавления по отношению к ее равновесному значению. В [3] было экспериментально найдено, что спектральная излучательная способность  $\varepsilon_{\lambda}(T)$  ниобия зависит и от скорости  $dT/d\tau$ , и от процесса (нагрев или охлаждение исследуемого вещества). Перечисленные работы указывают на тот факт, что временная зависимость температуры, измеренная в эксперименте ИЭН, влияет на величины определяемых теплофизических свойств. Однако имеет место еще одна методическая особенность в эксперименте ИЭН, которую,

как правило, не рассматривают, а именно влияние на получаемые результаты зависимости от времени подводимой к образцу электрической мощности  $W(\tau)$ .

Цель данной статьи состоит в анализе влияния на теплоемкость зависимости подводимой к образцу мощности от времени  $W(\tau)$ . Анализ проводится на примере исследований, выполненных в национальном бюро стандартов (NBS) США.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Анализируются экспериментальные результаты двух работ [4, 5]. Основой анализа влияния на теплоемкость зависимости вводимой мощности от времени являются первичные данные экспериментов, методическая чистота которых имеет высокий уровень. Чистота исследуемых материалов ниобия и молибдена составляла 99.9%.

Отношения расстояний между зондами  $l_{\text{prob}} = 25 \text{ мм}$  (Nb) и  $l_{\text{prob}} = 24 \text{ мм}$  (Mo) к диаметру d = 2R = 1.6 мм были больше 10, что позволяло выполнить условие одномерности (неограниченный цилиндр [6]). Общая длина образца была больше расстояния между зондами, которые размещались в центральной части, что позволяло исключить влияние концевых эффектов и предположить выполнение условия изотермического приближения. Численное моделирование условий эксперимента [7] подтвердило предположение о равномер-



**Рис. 1.** Зависимость теплоемкости ниобия от температуры: 1 -обработка результатов, полученных методом ИЭН ( $dT/d\tau \sim 10^7$  K/c) [4]; 2 - справочные данные (метод смешения,  $dT/d\tau \sim 10$  К/мин) [10]; 3 - метод ИЭН,  $dT/d\tau \sim 4 \times 10^3$  K/c [9]; 4 - метод ИЭН,  $dT/d\tau \sim 3 \times 10^3$  K/c [11].

ности поля температуры по объему образца Nb, заключенного между зондами.

Зонды были выполнены из ниобия и молибдена и имели диаметр d = 0.13 мм, что более чем на порядок меньше диаметра экспериментального образца. В этом случае можно рассматривать зонды как "точечные". Качество работы зондов в процессе эксперимента контролировалось с помощью проверки монотонности температурной зависимости удельного электрического сопротивления.

Применялась бесконтактная температурная диагностика с пятном визирования пирометра 0.5 мм, много меньшим диаметра экспериментального образца, что обеспечивало стабильное измерение сигнала в процессе эксперимента. Яркостной пирометр работал на длине волны  $\lambda_{\rm kp} = 0.65$  мкм. Пирометр калибровался в NBS до и после экспериментов.

Быстродействие системы фиксации показаний пирометра, силы тока I и падения напряжения между зондами  $U_{\rm prob}$  составляло 0.1 мкс при общем времени нагрева твердой фазы ~40 мкс для ниобия и ~20 мкс для молибдена.

Образец размещался вертикально в камере, заполненной аргоном высокой чистоты при небольшом избыточном давлении.

Цель перечисленных работ состояла в определении теплоты плавления ниобия и молибдена, однако приведенные одномоментные измерения температуры твердой фазы и вводимой между зондами электрической мощности позволяют рассчитать удельную изобарную теплоемкость. Рассматриваемые два эксперимента были выбраны для анализа по причине максимального соответствия экспериментальных условий: скорость изменения температуры для Nb составляла  $dT/d\tau \approx 5 \times 10^7$  K/с и  $dT/d\tau \approx 3 \times 10^7$  K/с для Mo. Имеет место единственное отличие: для ниобия вводимая

электрическая мощность уменьшалась, для молибдена — возрастала во времени.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Первоначально с использованием закона Вина и данных о температурной зависимости (линейная функция) спектральной нормальной излучательной способности ниобия и молибдена [8], полученных в стационарных условиях, а также экспериментальных данных  $T_{\rm ярк}(\tau)$  [4, 5] было найдено изменение действительной температуры от времени  $T(\tau)$ :

$$(1/T_{\rm spk}) - (1/T) = \lambda_{\rm kp} \ln(1/\varepsilon_{\lambda \rm kp}) / (1.438 \times 10^{-2}).$$

Далее была определена температурная зависимость удельной изобарной теплоемкости  $C_p$  по формуле [9]

$$C_p = (W(\tau) - 5.67 \times \times 10^{-8} \varepsilon_{\rm th} T^4 2\pi R l_{\rm prob}) / (m(dT/d\tau)),$$
(1)

где  $W(\tau) = I(\tau) U_{\text{prob}}(\tau)$  — мощность, выделяемая на участке образца между зондами;  $\varepsilon_{\text{th}}$  — интегральная полусферическая излучательная способность металла [8]; m — заключенная между зондами масса образца. Второе слагаемое в числителе много меньше первого слагаемого, поэтому точность определения  $\varepsilon_{\text{th}}$  оказывает незначительное влияние на рассчитываемые величины  $C_p$ .

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости  $C_p$  для Nb и Mo, которые были найдены с использованием экспериментальных кривых  $W(\tau)$ ,  $T(\tau)$  (при  $dT/d\tau \sim 10^7$  K/c) в сравнении с литературными данными, полученными методом смешения [10] ( $dT/d\tau \sim 10$  К/мин) и методом ИЭН при  $dT/d\tau \sim (2-5) \times 10^3$  К/с [9, 11]. При этом данные работ [4, 5]  $W(\tau)$  аппроксимированы полиномом третьей степени,  $T(\tau)$  – полиномом второй степени от времени. На рис. 1 показано, что для Nb температурная зависимость  $C_p$  является пада-



**Рис. 2.** Зависимость теплоемкости молибдена от температуры: 1 -обработка результатов, полученных методом ИЭН ( $dT/d\tau \sim 10^7$  K/c) [5]; 2 -справочные данные (метод смешения,  $dT/d\tau \sim 10$  К/мин) [10].

ющей  $(dC_p/dT < 0)$ , при этом подводимая во время эксперимента к образцу мощность уменьшалась во времени  $dW/d\tau < 0$ . Однако рассчитанная зависимость  $C_p(T)$  со знаком  $dC_p/dT < 0$  противоречит литературным данным [9–11], согласно которым  $dC_p/dT > 0$ . Из рис. 2 видно, что для Мо температурная зависимость  $C_p$ , полученная при условии повышения подводимой мощности во времени  $dW/d\tau > 0$ , также возрастает  $dC_p/dT > 0$ . Значения  $C_p$  превышают "равновесные" значения  $C_p$  [10], что означает ошибочность рассчитанных величин теплоемкости. Причина указанных противоречий, видимо, кроется в том факте, что вводимая в образец мощность является функцией времени и оказывает влияние на зависимость  $T(\tau)$  и, соответственно, на  $C_p(T)$ .

Данный вывод можно подтвердить решениями аналитических задач. Рассмотрим задачу изменения температуры во времени в неограниченном цилиндре с постоянно действующими равномерно распределенными источниками теплоты плотностью  $w_c = W/(\pi r^2 l_{prob}) =$  const при граничных условиях второго рода [6]. Данная задача является упрощенной версией описания экспериментальных условий [4, 5], в которых  $w_c$  может быть аппроксимирован полиномом третьей степени от времени. Решение для безразмерной температуры имеет вид

$$\Theta(r, \operatorname{Fo}) = (T(r, \tau) - T_0)/(T_c - T_0) =$$
  
= Po<sub>c</sub>Fo +  $\Phi(r/R, \operatorname{Fo}),$  (2)

где *r* – текущая координата,  $\Theta$  – безразмерная температура,  $T_0 = \text{const}$  – начальное распределение температуры,  $T_c$  – температура окружающей среды,  $\text{Po}_c = [W_c/(R^2 l_{\text{prod}})][R^2/(\lambda(T_c - T_0))]$  – критерий Померанцева,  $\lambda$  – теплопроводность материала, Fo = at/ $R^2$  – число Фурье, *a* – температуропроводность материала,  $\Phi(r/R, \text{Fo})$  – решение аналогичной задачи при отсутствии источников тепла. Дифференцируя по времени уравнение (2) и подставляя результат в (1), получаем выражение, которое зависит от мощности внутренних источников тепла:

$$C_p \sim \text{Po}_c / [m(\text{Po}_c + \partial \Phi(r/R, \text{Fo})/\partial \text{Fo})]$$

В случае более сложной зависимости  $W(\tau)$  решение  $\Theta(r, Fo)$  зависит от скорости изменения относительной  $w(\tau)/w_c$  мощности источников теплоты по числу Fo. Например, при линейной зависимости плотности мощности источников тепла от времени критерий Померанцева имеет вид Po(r/R, Fo) = Po<sub>c</sub>(1 + Pd'Fo), где Pd' =  $[d(w(\tau)/w_c)/dFo]_m - критерий Предводителева, равный максимальной относительной скорости изменения удельной мощности источников теплоты. Решение для безразмерной температуры следующее [6]:$ 

$$\Theta(r, Fo) = Po_c Fo(1 + (Pd'Fo)/2) + \Phi(r/R, Fo).$$

Теплоемкость в данном случае будет определяться критериями Po<sub>c</sub> и Pd':

$$C_p \sim \text{Po}_c(1 + \text{Pd'Fo}) / [m(\text{Po}_c + \text{Po}_c\text{Pd'Fo} + \partial \Phi(r/R, \text{Fo})/\partial \text{Fo})].$$

Следовательно, зависимость температуры от времени  $T(\tau)$  и выражение для теплоемкости явно содержат в себе информацию о временной зависимости источников теплоты W(т), иными словами, зависят от экспериментальных условий, что противоречит теории свойств веществ [12]. Представляется, что не случайно в NBS результаты измерения  $C_p$  ограничены условием  $dT/d\tau < (2-5) \times$  $\times 10^3$  K/c и не получили дальнейшего развития. Влияние  $W(\tau)$  в эксперименте ИЭН на температурные измерения косвенно подтверждают и результаты определения спектральной излучательной способности ниобия, которые показали влияние скорости  $dT/d\tau$  и знака  $\partial T(\tau)/\partial \tau$  на  $\varepsilon_{\lambda}$  [3]. Полагается, что хорошей альтернативой методу ИЭН из нестационарных вариантов является метод электростатической левитации, так как теплоемкость измеряется при охлаждении сферического образца в условиях отсутствия внутренних источников (стоков) тепла [13]. Использование метода ИЭН для определения других свойств из-за влияния  $W(\tau)$ на температуру, которая является определяющим параметром, требует специального рассмотрения. Метод ИЭН может оказаться полезным для изучения поведения термодинамических функций в линейном режиме термодинамики [7, 14].

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных и аналитических результатов показал влияние зависимости вводимой мощности от времени на теплоемкость, определяемую методом ИЭН. Таким образом, более правильно определять теплоемкость в нестационарном тепловом режиме при условии отсутствия внутренних источников тепла.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э.* Проблемы измерения температуры проводников, нагреваемых импульсом электрического тока // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 371.
- 2. Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я. Теплофизические свойства и параметры плавления металлов и сплавов в условиях быстрого нагрева электрическим током. Препринт № 1-496. М.: ОИВТ РАН, 2008. 37 с.
- 3. *Righini F., Spiśiak J., Bussolino G.C.* Normal Spectral Emissivity of Niobium (at 900 nm) by a Pulse-Heating

Reflectometric Technique // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. № 4. P. 1095.

- Cezairliyan A., Mc.Clure J.L. A Microsecond-Resolution Transient Technique for Measuring the Heat of Fusion of Metals: Niobium // Int. J. Thermophys. 1987. V. 8. № 5. P. 577.
- McClure J.L., Cezairliyan A. Measuring of the Heat of Fusion of Molybdenum by a Microsecond-Resolution Transient Technique // Int. J. Thermophys. 1990. V. 11. № 4. P. 731.
- 6. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
- Костановский А.В., Костановская М.Е. Об определении плотности производства энтропии в эксперименте импульсного электрического нагрева // Изм. техника. 2020. № 3. С. 29.
- Излучательные свойства твердых материалов. Спр. / Под общей ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 470 с.
- 9. Maglić K.D., Perović N.Lj., Vuković G.S., Zeković Lj.P. Specific Heat and Electrical Resistivity of Niobium

Measured by Subsecond Calorimetric Technique // Int. J. Thermophys. 1994. V. 15. № 5. P. 963.

- Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Спр. М.: Атомиздат, 1968. 484 с.
- Righini F., Spišiak J., Bussolino G.C., Gualano M. Thermophysical Properties by a Pulse-Heating Reflectometric Technique: Niobium, 1100 to 2700 K // Int. J. Thermophys. 1999. V. 20. № 4. P. 1107.
- 12. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977. 248 с.
- 13. Paradis P.-F., Ishikavwa T., Yoda S. Noncontact Measurements of Thermophysical Properties of Molybdenum at High Temperatures // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. № 2. P. 555.
- Костановский А.В., Костановская М.Е. О роли потока в нестационарной тепловой задаче охлаждения сферы из молибдена в эксперименте электростатической левитации // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 696.

УДК 536.12:536.221:536.2.022

# ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

# © 2021 г. А. И. Киселев\*

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия \*E-mail: kis1771@yandex.ru Поступило в редакцию 26.08.2019 г. После доработки 04.03.2021 г. Принято к публикации 19.05.2021 г.

Оценено изменение идеального КПД реакторов серии БН при увеличении теплопроводности расплава натрия. Исследование проводится на основе решения уравнения теплопроводности для стационарного режима, когда не учитывается прокачка теплоносителя. Показана вероятность того, что увеличение теплопроводности теплоносителя на 10% приведет к увеличению КПД приблизительно на 1%.

DOI: 10.31857/S0040364421050100

# **ВВЕДЕНИЕ**

Металлические теплоносители наиболее широко применяются в ядерных реакторах. Настоящее исследование проводится на основе открытых данных для реакторов серии БН. Основные требования, предъявляемые к теплоносителю: обеспечение достаточно эффективного теплоотвода при умеренной затрате мощности на перекачку, совместимость теплоносителя с конструкционными материалами и ядерным топливом. При этом считается, что перенос тепла в теплообменниках происходит за счет конвенции при движении теплоносителя. Здесь же внимание уделяется возможности повышения КПД ядерного реактора при изменении теплопроводности самого металлического теплоносителя. Объектом исследования является поведение теплоносителя в магистралях, проложенных между активной зоной реактора и холодильником.

В реакторах на быстрых нейтронах — БН-350 и БН-600 — в качестве теплоносителя используется расплавленный натрий. Согласно закону Видемана—Франса, при оценке изменения теплопроводности теплоносителя можно использовать данные о его электросопротивлении. Исследования показали, что при смешивании натрия с металлами III и IV группы электросопротивление и, следовательно, теплопроводность полученных систем возрастают весьма существенно. Так, при смешивании со свинцом электросопротивление натрий-свинцового расплава [1] при температуре 673 К меняется от  $25 \times 10^{-8}$  Ом м для натрия до максимального значения  $464 \times 10^{-8}$  Ом м для сплава с 77.5 ат. % натрия. Численная оценка свойств натрий-галлиевого расплава при температуре 1023 К [2] дает максимальное значение электросопротивления в  $879 \times 10^{-8}$  Ом м.

Целью настоящей работы является исследование влияния изменения теплопроводности металлического теплоносителя на КПД тепловой машины.

# СХЕМАТИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ МАШИНЫ

В реакторах БН-350 и БН-600 для того, чтобы максимально избежать риска смешивания натрия с водой, реализуется трехконтурная схема, т.е. имеются три теплообменника (первые два из них, включая теплообменник с активной зоной, содержат натрий). Теплообменники с натрием можно условно представить в виде схемы (рисунок). Температуры натрия в первом контуре – на входе в реактор  $T_4$ , на выходе из него  $T_1$ ; во втором контуре – на входе в парогенератор  $T_2$ , на выходе  $T_3$  взяты из работы [3]. Идеальный коэффициент полезного действия  $\eta$  для подобной схемы, рассчитанный по уравнению  $\eta = 1 - T_3/T_2$ , равен 0.2506.

### УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

На данном этапе исследования рассматривается стационарный случай. Интерес представляет характер изменения температуры на участках линий I и II. На этих участках не происходит выделения или поглощения тепла. Длина данных линий L условно принята равной 100 м. Как будет ясно в дальнейшем, на коэффициенты закономерности изменения температуры величина L влияния не имеет. Здесь можно было бы ввести в рассмот-



Схема теплообменника реакторов серии БН.

рение элементы нестационарности, т.е. учесть скорость прокачки теплоносителя, уменьшив длину линии I и увеличив длину II. Но так как на этапе определения коэффициентов теплопроводности длины сокращаются, то это говорит о малом влиянии нестационарности на полученные здесь значения КПД.

При стационарной задаче, когда не происходит тепловыделения внутри материала, уравнение теплопроводности принимает вид  $d^2T/dx^2 = 0$  (уравнение Лапласа). В настоящей работе учитывается влияние переменности коэффициента теплопроводности, вид которого в определенных интервалах температур можно аппроксимировать линейной функцией  $\lambda(T) = \lambda_0 (1 + \beta T)$ , где  $\lambda_0$  – коэффициент теплопроводности при некоторой характерной температуре,  $\beta$  – эмпирическая постоянная. Согласно [4], при 500 К теплопроводность натрия – 81.8 Вт/(м K), а при 600 К – 76.8 Вт/(м K). Отсюда  $\lambda_0 = 106.8$  Вт/(м K),  $\beta = -0.000468$  1/К.

После интегрирования уравнения

$$\frac{d}{dx} \left[ \lambda(T) \frac{dT}{dx} \right] = 0$$

для стационарного одномерного распределения температуры получается  $\lambda(T) dT/dx = C_1$ . Здесь *х* – координата положения точки на линиях I и II. В установившихся условиях течет постоянный тепловой поток. Применяя закон Фурье, можно найти для плотности теплового потока  $q'' = -\lambda(T) dT/dx$ , т.е.  $q'' = -C_1$ . После повторного интегрирования получаем  $\lambda_0 (T + \beta T^2/2) = C_1 x + C_2$ .

Для линии I в качестве граничных условий выбраны температуры  $T(0) = T_1$ ,  $T(L) = T_2$ , а для линии II –  $T(0) = T_4$ ,  $T(L) = T_3$ . Тогда можно определить значение коэффициентов

$$C_{1} = \frac{\lambda_{0}}{L} \bigg[ (T_{2} - T_{1}) + \frac{\beta}{2} (T_{2}^{2} - T_{1}^{2}) \bigg]$$
$$C_{2} = \lambda_{0} (T_{1} + \beta T_{1}^{2}/2).$$

Для определения изменения КПД при варьировании теплопроводности необходимы изменения температур  $T_2$  и  $T_3$ , для которых x = L. В этом случае уравнение теплопроводности приобретает вид

$$\lambda_0 \left( T_{T_{2,3}} + \beta T_{T_{2,3}}^2 / 2 \right) = C_1' + C_2, \tag{1}$$
  
rge  $C_1' = \lambda_0 \left[ (T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) \right].$ 

Значения коэффициентов  $C'_1$  и  $C_2$  на линиях I и II приведены в табл. 1. На данном этапе можно рассматривать тенденцию изменения теплового режима при постоянных значениях коэффициентов  $C'_1$ и  $C_2$  и небольшом изменении теплопроводности. Математически такая процедура допустима. На участке уменьшения теплопроводности на  $\Delta \lambda_0 = 10\%$  – от 106.8 до 96.8 Вт/(м K) – такое изменение отражается на значениях коэффициентов теплопроводности, но мало влияет на их сумму, которая учитывается в уравнении (1). Уменьшение теплопроводности привело к различному изменению температур  $\Delta T = T'_{2(3)} - T_{2(3)}$  на участках I и II (табл. 1). Этот факт и влияет на изменение КПД.

Для исследования характера изменения КПД с уменьшением теплопроводности в качестве шага изменения теплопроводности взято -2.5% от  $\lambda_0$ . Затем по уравнению (1) находятся измененные температуры  $T_2$  и  $T_3$  (табл. 2). КПД достаточно последовательно возрос практически на 1% – от 0.2506 до 0.2590.

Линия	<i>T</i> <sub>2(3)</sub> , K	<i>С</i> і, Вт/м	<i>С</i> <sub>2</sub> , Вт/м	$T'_{2(3)}, K$	$\Delta T, \mathbf{K}$
				$\Delta\lambda_0 = 10\%$	
Ι	778	2808	70772	886	~108
II	583	3369	57 139	656	~73

Таблица 1. Коэффициенты уравнения теплопроводности (1) и температуры на входе и выходе контура II реактора БН

**Таблица 2.** Значения теплопроводности, температуры на входе и выходе контура II реактора БН и изменение значения идеального КПД  $\lambda_{0}$  Вт/(м K)  $T_{2}$  K  $T_{2}$  K  $n_{1}$ 

λ <sub>0</sub> , Вт/(м К)	<i>T</i> <sub>2</sub> , K	<i>T</i> <sub>3</sub> , K	$\eta_1$
106.8	778	583	0.2506
104.1	804	601	0.2527
101.5	832	620	0.2550
98.8	862	640	0.2571
96.8	886	656	0.2590

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приведенной расчетной схеме просматриваются этапы ее существенного улучшения. На первом шаге можно рассмотреть влияние на результаты решения уравнения теплопроводности формы канала, по которому распространяется теплоноситель. Также необходимо учесть влияние скорости его прокачки. Но это вполне возможно реализо-

вать, только после подтверждения истинности указанной выше взаимосвязи теплопроводности и КПД тепловой машины.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0 блок 2.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meijer J.A., Geertsma W., van der Lugt W. Electrical Resistivities of Liquid Alkali-lead and Alkali-indium Alloys // J. Phys. F: Met. Phys. 1985. V. 15. P. 899.
- 2. *Kiselev A.I., Gorbunov V.A.* Simulation of Electrical Conductivity Processes During the Metal-to-nonmetal Phase Transition in Melts of Systems of Lead and Gallium with Alkali Metals // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2012. V. 3. № 4. P. 275.
- 3. Дементьев Б.А. Ядерные энергетические реакторы. М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.
- 4. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Спр. М.: Металлургия, 1989. 384 с.

УДК 536.216,536.244

# ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС НА БОКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ЗАТУПЛЕННЫХ НОСОВЫХ ЧАСТЕЙ ГИПЕРЗВУКОВЫХ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

© 2021 г. В. Ф. Формалев<sup>1,</sup> \*, С. А. Колесник<sup>1,</sup> \*\*, Е. Л. Кузнецова<sup>1,</sup> \*\*\*

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

\*E-mail: formalev38@yandex.ru \*\*E-mail: sergey@oviont.com \*\*\*E-mail: lareyna@mail.ru Поступило в редакцию 31.05.2021 г. После доработки 09.08.2021 г. Принято к публикации 13.09.2021 г.

На основе общепринятых допущений получено приближенное аналитическое решение задачи о течении и тепломассопереносе в химически реагирующем газодинамическом пограничном слое на боковых поверхностях затупленных носовых частей при гиперзвуковых скоростях набегающего потока. С помощью полученных решений рассчитаны конвективные и диффузионные тепловые потоки к поверхности затупленного конуса, а на основе баланса подводимых к поверхности и отводимых от нее лучистых и кондуктивных потоков внутрь тела определены тепловое состояние и температура поверхности обтекаемого конуса. Получены и проанализированы результаты численного решения относительно температур поверхности в диапазоне чисел Маха  $5 \le M \le 25$  и высот полета  $20 \le H \le 80$  км.

DOI: 10.31857/S0040364421050069

#### **ВВЕДЕНИЕ**

При полете летательных аппаратов (ЛА) в плотных слоях атмосферы с гиперзвуковыми скоростями (числа Маха  $M \ge 5-6$ ) в наиболее тяжелых условиях находятся носовые части, подвергающиеся интенсивному аэродинамическому нагреву и большим механическим нагрузкам. Возникающие в ударных слоях высокие температуры приводят к диссоциации молекул кислорода и азота с поглощением значительного количества теплоты, так что тело обтекается бинарной смесью газов – легких атомов и тяжелых молекул [1–4]. На более холодной стенке происходит обратный процесс – рекомбинация атомов в молекулы с выделением того же количества теплоты, что и при диссоциации.

Таким образом, для определения тепловых потоков от газа к телу и температуры поверхности тела необходимо определять конвективные и диффузионные тепловые потоки, т.е. проинтегрировать систему для динамического, теплового и диффузионного пограничных слоев.

Баланс подводимых к телу и отводимых от него тепловых потоков излучением и теплопроводностью внутрь тела определяет тепловое состояние обтекаемого тела и, в частности, температуру наружной границы тела, без знания которой невозможно определить тепловые потоки [5–8]. В данной статье на основе стандартных допущений для системы динамического, теплового и диффузионного пограничных слоев на боковых поверхностях затупленных конусов (производная давления по продольной переменной очень мала) получены автомодельные решения для газодинамических функций, производные от которых по переменной в направлении нормали к поверхности стенки определяют суммарные конвективные и диффузионные тепловые потоки и в конечном счете тепловое состояние затупленного тела.

# ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Рассматривается система уравнений пограничного слоя на затупленном конусе большого удлинения (отношение длины к радиусу затупления  $R_0$  не менее 20) с полууглом конусности  $\theta_0$  в области  $x > 0, 0 < y < \delta$ :

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu \frac{\partial u}{\partial y} \right); \tag{1}$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial y}$$
или  $\frac{\partial p_e}{\partial x} = -\rho_e u_e \frac{\partial u_e}{\partial x};$  (2)

$$\frac{\partial \left(\rho u r_0^s\right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(\rho v r_0^s\right)}{\partial y} = 0; \tag{3}$$

$$\rho u \frac{\partial C_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial C_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho D_{12} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + w_i, \qquad (4)$$
$$i = 1, 2;$$

$$\rho u \frac{\partial I}{\partial x} + \rho v \frac{\partial I}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{\mu}{\Pr} \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \left( 1 - \frac{1}{\Pr} \right) \frac{\partial u^2}{2 \partial y} \right] - \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{1}{\operatorname{Le}} - 1 \right) \rho D_{12} \sum_i h_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right].$$
(5)

Здесь (0x, 0y) — ортогональная локальная система координат, в которой переменная *y* отсчитывается от поверхности тела в направлении внешней нормали, а *x* — от критической точки; *u*, *v* — компоненты вектора скорости;  $D_{12}$  — коэффициент бинарной диффузии;  $\mu$  — динамическая вязкость; Pr, Le, Sc — числа Прандтля, Льюиса, Шмидта соответственно;  $I = h + u^2/2$  — полная энтальпия газа;  $h = \sum_i C_i h_i$ ;  $h_i = \int_0^I c_{pi} dT + h_i^0$ ;  $h_i^0$  — теплота образования *i*-го компонента;  $\delta$  — толщина пограничного слоя;  $r_0^s$  — радиус от оси тела до наружной границы; *s* = 1 для осесимметричного тела; *s* = 0 для плоского тела; *w<sub>i</sub>* — скорость образования *i*-го компонента;  $C_i$  — концентрация *i*-го компонента, *i* = 1, 2. Индекс *e* введен для характеристик на наружной границе пограничного слоя.

Граничные условия:

$$y = 0: u(x,0) = 0, v(x,0) = 0;$$
  
 $I(x,0) = I_w; \rho(x,0) = \rho_w.$ 

Кроме этого, на границе газ—твердое тело должны выполняться граничные условия сопряжения по температуре и тепловым потокам:

$$T_{g}(x, 0+0) = T_{s}(x, 0+0),$$

$$\lambda_{s} \frac{\partial T_{s}}{\partial y}\Big|_{y_{s}=0+0} =$$

$$= \left(\lambda_{g} \frac{\partial T_{g}}{\partial y} + \rho D_{12}h_{A}^{0} \frac{\partial C_{A}}{\partial y}\right)_{y_{g}=0+0} - \varepsilon \sigma T_{w}^{4},$$
(6)

где индексы *s* и *g* относятся к твердому телу и газу соответственно, *w* – граница газ–твердое тело; *A* – атомарная компонента газа;  $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана;  $\varepsilon$  – степень черноты; координаты в теле *y<sub>s</sub>* и в газе *y<sub>g</sub>* направлены в противоположные стороны от границы тела, где *y<sub>s</sub>* = *y<sub>g</sub>* = 0.

На внешней границе пограничного слоя задается распределение давления  $p_e(x)$ , и  $u_e(x)$  определяется из уравнения энергии для идеального газа

$$h_{\infty} + \frac{V_{\infty}^2}{2} \approx h_e + \frac{u_e^2}{2}, \quad V_{\infty} = \sqrt{u_{\infty}^2 + v_{\infty}^2}.$$

Остальные характеристики  $\rho_e(x)$ ,  $T_e(x)$  находятся из изэнтропических соотношений [1].

Система уравнений (1)–(5) существенно нелинейна и ее можно решать только численно. Однако здесь вводятся такие допущения, при которых система (1)–(5) трансформируется в систему обыкновенных дифференциальных уравнений.

1) Поскольку течение газа на боковой поверхности безградиентное, то все производные газодинамических характеристик по продольной переменной *х* принимаются равными нулю.

2) Критерии Pr = 
$$\frac{\mu c_{\rho}}{\lambda}$$
 = 1, Sc =  $\frac{\mu}{\rho D_{12}}$  = 1, Le =

 $=\frac{Pr}{Sc}$  = 1, т.е. толщины динамического, теплового и диффузионного пограничных слоев одинаковы и равны  $\delta$ .

3) При больших числах Маха криволинейная часть ударной волны так близко подходит к поверхности конуса, что газодинамические характеристики за криволинейной частью ударной волны можно принимать в качестве последних на внешней границе пограничного слоя.

4) Пограничный слой считается замороженным, т.е.  $w_i = 0$ .

С учетом этих допущений система уравнений (1)–(5) приобретает автомодельный вид

$$\rho v \delta \frac{\partial \overline{u}}{\partial \overline{y}} = \frac{\partial}{\partial \overline{y}} \left( \mu \frac{\partial \overline{u}}{\partial \overline{y}} \right), \quad \rho v \delta \frac{\partial \overline{I}}{\partial \overline{y}} = \frac{\partial}{\partial \overline{y}} \left( \mu \frac{\partial \overline{I}}{\partial \overline{y}} \right), \tag{7}$$

$$\rho v \delta \frac{\partial \overline{\alpha}}{\partial \overline{y}} = \frac{\partial}{\partial \overline{y}} \left( \mu \frac{\partial \overline{\alpha}}{\partial \overline{y}} \right). \tag{8}$$

Здесь введены следующие безразмерные переменные:  $\overline{y} = y/\delta$ ,  $\overline{u}(x, y) = \frac{u(x, y)}{u_e(x)}$ ,  $\overline{I}(\overline{y}) = \frac{I(\overline{y}) - I_w}{I_e - I_w}$ ,

 $\overline{\alpha}(\overline{y}) = \frac{\alpha(\overline{y}) - \alpha_w}{\alpha_e - \alpha_w}$  – относительная концентрация атомарной компоненты  $\alpha \equiv C_A$ , а в правой части (8) вместо  $\rho D_{12}$  стоит  $\mu$ , так как

$$\rho D_{12} = \mu/\mathrm{Sc}|_{\mathrm{Sc}=1} = \mu.$$

Граничные условия:

при  $\overline{y} = 0$ :  $\overline{u}(x,0) = 0$ ,  $\overline{\alpha}(0) = 0$ ,  $I(0) = I_w$ ; при  $\overline{y} = \infty$  (или  $\overline{y} = \delta$ ):  $\overline{u}(x,\infty) = 1$ ,  $\overline{\alpha}(\infty) = 1$ ,  $\overline{I}(\infty) = 1$ .

Интегрирование уравнений (7) и (8) приводит к соотношениям

$$(c_{p})_{cp} T(\overline{y}) = c_{pw}T_{w} \frac{\exp(\operatorname{Re}_{\delta}\overline{y}) - 1}{\exp(\operatorname{Re}_{\delta}) - 1} \times \left[ (c_{p})T_{e} + \frac{u_{e}^{2}}{2} + (\alpha h_{A}^{0})_{e} - (\alpha h_{A}^{0})_{w} \right],$$

TV

где  $h_A^0$  – энтальпия образования атомарной компоненты,  $(c_p)_{cp} = (c_{pe} + c_{pw})/2$ .

Отсюда конвективный тепловой поток к стенке  $\left(\frac{\partial}{\partial u} = \frac{\partial}{\partial u}\frac{1}{2}\right)$  будет равен

$$\frac{\partial \overline{y}}{\partial y} = \frac{\partial \overline{y}}{\partial \overline{y}} \delta \int_{y=0}^{y=0} \frac{\partial v}{(c_p)_{cp}} \delta \frac{\operatorname{Re}_{\delta}}{\operatorname{exp}(\operatorname{Re}_{\delta}) - 1} \times \left( c_{pe}T_e + \frac{u_e^2}{2} - c_{pw}T_w \right).$$
(9)

Аналогично интегрированием уравнения диффузии (8) получается диффузионный тепловой поток

$$\rho D_{12} h_A^0 \Big|_{y=0} = \rho D_{12} \frac{\partial \alpha}{\partial \overline{y}} \frac{\partial \overline{y}}{\partial y} = \frac{\rho D_{12}}{\delta} h_A^0 \times \frac{\partial \overline{y}}{\partial \overline{y}} \Big[ \alpha_w + \frac{\exp(\operatorname{Re}_{\delta} \overline{y}) - 1}{\exp(\operatorname{Re}_{\delta}) - 1} (\alpha_e - \alpha_w) \Big]_{y=0},$$
(10)

где  $\operatorname{Re}_{\delta} = \frac{\rho v \delta}{\mu}$ .

2

Поскольку v на четыре порядка ниже продольной скорости, то  $\text{Re}_{\delta}$  имеет порядок единицы, т.е.

$$\frac{\operatorname{Re}_{\delta}}{\exp(\operatorname{Re}_{\delta})-1} \approx \frac{\operatorname{Re}_{\delta}}{1+\operatorname{Re}_{\delta}-1} = 1$$

Складывая тепловые потоки (9) и (10), получим суммарный тепловой поток в стенку

$$q_w = \frac{\mu}{\delta} \left[ \left( c_{pe} T_e + \frac{u_e^2}{2} - c_{pw} T_w \right) + h_A^0 \left( \alpha_e - \alpha_w \right) \right]. \quad (11)$$

Поскольку на границе сопряжения координаты у направлены в противоположные стороны от границы y = 0, то на этой границе кондуктивный тепловой поток внутрь тела обозначен как

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y}\Big|_{y_s = y_g = 0}$$

Аналитическое решение второй начально-краевой задачи теплопроводности дается формулой

$$T_{s}(y_{s},t) = T_{0s} + \frac{q_{w}}{\lambda_{s}}(\delta_{s} - y_{s}) +$$
$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q_{w}}{\lambda_{s}} \frac{\delta_{s}^{2}}{2} \cos(\gamma_{n}, y_{s}) e^{-a_{s}\gamma_{n}^{2}t}, \quad \gamma_{n} = \frac{\pi + 2\pi n}{2\delta_{s}}$$
$$a_{s} = \frac{\lambda_{s}}{c_{s}\rho_{s}}.$$

Стационарное решение при  $t \to \infty$  и  $y_s = 0$  имеет вид

$$q_w = (T_{ws} - T_{0s})/\delta_s.$$

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 5 2021

$$\begin{array}{c}
1, \mathbf{K} \\
1400 \\
1200 \\
1000 \\
800 \\
600 \\
400 \\
200 \\
5 \\
10 \\
15 \\
20 \\
20 \\
5 \\
10 \\
15 \\
20 \\
25 \\
M
\end{array}$$

**Рис. 1.** Зависимость температур стенки от чисел Маха и высот полета: 1 - H = 20 км, 2 - 30, 3 - 40, 4 - 50, 5 - 60, 6 - 70, 7 - 80.

Подставляя (11) в (6) и заменяя 
$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y}\Big|_{y_s=0+0} \approx$$

 $\approx \lambda_{\text{тела}} \frac{T_w - T_0}{\delta_{\text{тела}}}$ , получим нелинейное уравнение для определения температуры поверхности  $T_w$ 

$$T$$
  $T$ 

$$\lambda_{s} \frac{I_{w} - I_{0}}{\delta_{s}} =$$

$$= \frac{\mu_{w}}{\delta} \left[ \left( c_{pe} T_{e} + \frac{u_{e}^{2}}{2} - c_{pw} T_{w} \right) h_{A}^{0} \left( \alpha_{e} - \alpha_{w} \right) \right] - \varepsilon \sigma T_{w}^{4}, \qquad (12)$$

где  $T_0$  — начальная температура тела,  $\delta_s$  — его толщина.

На рис. 1, 2 приведены температуры  $T_w$  боковой поверхности затупленного конуса на расстоянии x = 0.4 м от критической точки, рассчитанные по формуле (12) с учетом тепловых потоков (11).

На рис. 1 температура поверхности зависит от чисел Маха набегающего потока и высот полета, когда учитывалось излучение от стенки. В любом случае максимальная температура достигала 1350 К, т.е. теплозащитные материалы функционировали в условиях отсутствия уноса массы. При этом если перепад атомарных концентраций  $\Delta \alpha = \alpha_e - \alpha_w = 1$  (или  $\alpha_w = 0$ ,  $\alpha_e = 1$ ), то стенка абсолютно каталитическая и все атомы на стенке рекомбинировали в молекулы, отдав теплоту рекомбинации в стенку.

На рис. 2 приведены аналогичные зависимости без учета излучения от стенки. Здесь максимальная температура достигает 2400 К, что может сопровождаться уносом массы, который нежелателен.



**Рис. 2.** Зависимости температур наружной границы тела от чисел Маха и высот H полета без учета излучения: 1 - H = 30 км, 2 - 40, 3 - 50, 4 - 60.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом обоснованных упрощений уравнений пограничного слоя, позволивших их проинтегрировать, получены замкнутые формулы для конвективно-диффузионных тепловых потоков, при использовании которых определены температуры боковых поверхностей затупленных конусов при гиперзвуковом полете летательных аппаратов в широком диапазоне чисел Маха и высот полета. Работа выполнена в рамках государственного заказа Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FSFF-2020-0017).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Краснов Н.Ф*. Аэродинамика тел вращения. М.: Машиностроение, 1964.
- 2. *Дорренс У.Х.* Гиперзвуковые течения вязкого газа. М.: Мир, 1961.
- 3. *Авдуевский В.С.* Основы теплопередачи в авиационной и ракетно-космической технике. М.: Машиностроение, 1992.
- 4. Формалев В.Ф., Колесник С.А. Математическое моделирование сопряженного теплопереноса между вязкими газодинамическими течениями и анизотропными телами. М.: Ленанд, 2019.
- 5. Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л. Влияние компонентов тензора теплопроводности теплозащитного материала на величину тепловых потоков от газодинамического пограничного слоя // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 66.
- 6. Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л. Моделирование сопряженного теплообмена в пакетах малогабаритных плоских газодинамических сопел с охлаждением // ТВТ. 2015. Т. 53. № 5. С. 735.
- 7. *Формалев В.Ф.* Об универсальном законе разложения связующих теплозащитных композиционных материалов при высоких температурах // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 91.
- 8. *Формалев В.Ф.* Моделирование тепломассопереноса в теплозащитных композиционных материалах на основе универсального закона разложения связующих // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 412.