

СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 2, 2021

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

- Динамика плазмы в плазменном СВЧ-усилителе под действием силы Миллера
И. Н. Карташов, М. В. Кузелев 163

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

- Уравнение состояния жидкости с двойным экспоненциальным потенциалом
И. К. Локтионов 169
- Фазовые равновесия и критические свойства системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$,
 $x = 0.355$ мол. долей
В. А. Мирская, Н. В. Ибатов, Д. А. Назаревич 178
- Термическая стабильность фуллеритов C_{60} и C_{70}
Р. М. Никонова, В. И. Ладьянов, С. Ш. Рехвиашвили, А. В. Псху 183
- Импульсное сжатие и растяжение композитов при ударно-волновом воздействии
*А. В. Уткин, В. М. Мочалова, В. В. Якушев, В. Е. Рыкова, М. Ю. Шакула,
А. В. Острик, В. В. Ким, И. В. Ломоносов* 189

ТЕПЛОМАССООБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

- Критическое истечение парожидкостного потока через зернистый слой
Д. П. Храпцов, Б. Г. Покусаев, Д. А. Некрасов, А. В. Вязьмин 195
- Теплоперенос в сверхкритических флюидах: согласование результатов
импульсных и стационарных опытов
С. Б. Рютин, П. В. Скрипов 203
- Аналитические решения моделей локально-неравновесного теплопереноса
Э. М. Карташов 212
- Моделирование стационарных ударных волн в пористой меди
методом сглаженных частиц (SPH)
*С. А. Мурзов, А. Н. Паршиков, С. А. Дьячков, М. С. Егорова,
С. А. Медин, В. В. Жаховский* 221
- Воспламенение пропано-воздушной смеси за отраженной ударной волной
при высоких давлениях
П. В. Козлов, Ю. В. Акимов, Г. Я. Герасимов, В. Ю. Левашов 231
- Исследование постдетонационных волн после встречного столкновения
детонационных волн в пузырьковой жидкости
И. К. Гималтдинов, С. А. Лепихин 236
- Обоснование технологии выращивания монокристаллов лейкосапфира
из корунда технической чистоты
Е. И. Школьников, П. П. Иванов 242

ОБЗОРЫ

- Основные проблемы при создании систем тепловой защиты на базе
структурно-неоднородных материалов и методы их решения
А. Н. Астапов, С. И. Жаворонок, А. С. Курбатов, Л. Н. Рабинский, О. В. Тушавина 248

Интенсификация теплообмена при кипении и испарении жидкостей
на модифицированных поверхностях

О. А. Володин, Н. И. Печеркин, А. Н. Павленко

280

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термостабильность нанокompозитов полимер/органоглина: структурный анализ

Г. В. Козлов, С. Б. Языев, И. В. Долбин

313

Вскипание струи перегретой воды при истечении через канал квадратного сечения

К. А. Бусов, Н. А. Мажейко

316

УДК 533.951

ДИНАМИКА ПЛАЗМЫ В ПЛАЗМЕННОМ СВЧ-УСИЛИТЕЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЫ МИЛЛЕРА

© 2021 г. И. Н. Карташов¹, *, М. В. Кузелев¹, **¹Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: igorkartashov@mail.ru

**E-mail: kuzelev@mail.ru

Поступила в редакцию 12.06.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Рассмотрена динамика плазмы в плазменном СВЧ-усилителе большой мощности с субмикросекундной длительностью импульсов. Показано, что в случае линейного режима (малая длина системы или малый уровень входного сигнала) вблизи выходной границы может сформироваться разрыв плотности плазмы за счет ухода частиц по направлению ко входу усилителя, что может привести к срыву излучения. При работе усилителя в режиме насыщения смещение плазмы имеет разнонаправленный характер, и разрыв плотности не формируется. С ростом начальной плотности плазмы эффект ее выталкивания ослабевает.

DOI: 10.31857/S0040364421010075

ВВЕДЕНИЕ

Согласно данным эксперимента, частота усиливаемого сигнала в плазменном черенковском СВЧ-усилителе несколько отличается от частоты сигнала, создаваемого на входе усилителя задающим генератором [1]. В той же работе показано, что это может быть объяснено нестабильностью параметров плазмы в СВЧ-усилителе. Плазма в таком усилителе создается путем ионизации остаточного газа вспомогательным нерелятивистским электронным пучком малой плотности. Поскольку такая плазма отличается высокой стабильностью (характерное время распада составляет порядка сотни микросекунд), причина ее изменения за время СВЧ-импульса усилителя (не более одной микросекунды) может быть обусловлена только воздействием на плазму релятивистского сильноточного пучка или СВЧ электромагнитного поля. Ниже обсуждается возможность воздействия на плазму в усилителе со стороны электромагнитного поля усиливаемого сигнала.

Амплитуда усиливаемой электромагнитной волны¹ нарастает от входа усилителя ($z = 0$) к его выходу ($z = L$). Со стороны поля неоднородной электромагнитной волны на заряженную частицу действует средняя сила (сила Миллера) [2, 3], выталкивающая частицу в область слабого поля. Влияние силы Миллера на пучково-плазменную

неустойчивость в непрерывном режиме исследовалось в [4]. Это влияние приводит к установлению пространственной модуляции плотности как баланса высокочастотного давления (за счет силы Миллера) и добавочного газокинетического давления в плазме. Ввиду выраженного резонансного характера пучковой неустойчивости это может приводить к нарушению резонансных условий и подавлению неустойчивости. В настоящей работе рассмотрено влияние силы Миллера на пучково-плазменную неустойчивость в импульсном режиме, когда стационарные состояния с модулированной плотностью плазмы не устанавливаются, а частицы плазмы испытывают импульсное воздействие со стороны неоднородного в продольном направлении СВЧ-поля. Выталкивание электронов из области сильного переменного поля имеет и важные практические приложения. В оптической области частот выталкивание электронов из области распространения короткого лазерного импульса приводит к образованию сильных электрических полей и ускорению электронов [5–7].

ВЫТАЛКИВАНИЕ ПЛАЗМЫ УСИЛИВАЕМЫМ СВЧ-ПОЛЕМ

Вычислим среднюю силу, действующую на электрон плазмы в поле неоднородной СВЧ-волны. Учитывая, что из-за наличия сильного продольного внешнего магнитного поля, используемого в системах плазменной СВЧ-электроники, электроны могут смещаться только в продольном

¹ В плазменном усилителе с тонкой трубчатой замагниченной плазмой это — плазменная кабельная волна.

направлении – параллельно оси z , запишем следующее уравнение движения электронов плазмы:

$$m \frac{d^2 z_e}{dt^2} = e \frac{1}{2} [E_z(z_e, r_p) \exp(-i\omega t + ikz_e) + C.C.]. \quad (1)$$

Здесь r_p – радиус плазменной трубки, ω – частота СВЧ-поля, $k \approx \omega/u$ – продольное волновое число (u – скорость пучка), $E_z(z_e, r_p)$ – медленная комплексная амплитуда усиливаемой волны, символами $C.C.$ здесь и далее обозначено комплексно сопряженное к предшествующему слагаемому. Медленное изменение амплитуды $E_z(z_e, r_p)$ обусловлено усилением волны.

Представим решение уравнения (1) в виде

$$z_e(t) = \hat{z}_e(t) + \tilde{z}_e(t), \quad (2)$$

где $\hat{z}_e(t)$ – медленная функция времени, а функция $\tilde{z}_e(t)$ описывает быстрые осцилляции, происходящие за время $\sim 2\pi/\omega$, и удовлетворяет неравенству

$$|k\tilde{z}_e| \ll 1. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (1), учитывая неравенство (3) и разделяя быстрые и медленные процессы, имеем

$$m \frac{d^2 \tilde{z}_e}{dt^2} = e \frac{1}{2} [E_z(\hat{z}_e, r_p) \exp(-i\omega t + ik\hat{z}_e) + C.C.],$$

$$m \frac{d^2 \hat{z}_e}{dt^2} = e \frac{1}{2} \times$$

$$\times \left\langle \tilde{z}_e \left[\left(ik + \frac{\partial}{\partial \hat{z}_e} \right) E_z(\hat{z}_e, r_p) \exp(-i\omega t + ik\hat{z}_e) + C.C. \right] \right\rangle,$$

где угловые скобки означают усреднение по периоду колебаний $2\pi/\omega$, а производная $\partial/\partial \hat{z}_e$ действует только на амплитуду. Учитывая медленность функций $E_z(\hat{z}_e, r_p) \exp(ik\hat{z}_e)$, решение первого уравнения (4) запишем в виде

$$\tilde{z}_e = -\frac{1}{2m\omega^2} [E_z(\hat{z}_e, r_p) \exp(-i\omega t + ik\hat{z}_e) + C.C.]. \quad (5)$$

Подставляя далее выражение (5) во второе уравнение (4) и отбрасывая быстро осциллирующие члены, получим следующее выражение для медленной составляющей координаты электрона:

$$m \frac{d^2 \hat{z}_e}{dt^2} = -\frac{1}{4m\omega^2} \frac{\partial}{\partial \hat{z}_e} |E_z(\hat{z}_e, r_p)|^2. \quad (6)$$

Правая часть уравнения (6) является искомой силой Миллера, действующей на электрон в неоднородном поле.

В плазменном усилителе на линейной стадии усиления амплитуда $E_z(z, r_p) = E_0 \exp(\delta k z)$, где E_0 – амплитуда СВЧ-поля на входе, а $\delta k > 0$ – коэффициент усиления, известный из линейной тео-

рии [8]. При этом из уравнения (6) для силы Миллера имеем

$$F_e(z) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{m\omega^2} \delta k |E_0|^2 \exp(2\delta k z). \quad (7)$$

Аналогичные вычисления для силы Миллера, действующей непосредственно на ионы, дают следующий результат:

$$F_i(z) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{M\omega^2} \delta k |E_0|^2 \exp(2\delta k z). \quad (8)$$

В уравнении (8) M – масса иона.

Как видим, сила Миллера выталкивает частицы плазмы в область слабого поля, т.е. на линейной стадии работы усилителя по направлению к его входу. Таким образом, сила Миллера способствует уходу плазмы за пределы области усиления. Рассмотрим динамику этого процесса. Сила Миллера, действующая на ион, в M/m раз меньше силы Миллера, действующей на электрон. Поэтому электроны и ионы смещаются под действием силы Миллера по-разному. Смещение иона оказывается меньше смещения электрона (за одинаковый промежуток времени) в $(M/m)^2$ раз. В результате электроны плазмы смещаются относительно ионов, нарушается квазинейтральность плазмы и возникает продольное квазистатическое электрическое поле – амбиполярное поле. Сила амбиполярного поля противодействует силе Миллера, действующей на электроны, но подтягивает в сторону входной границы ионы плазмы. Плазма начинает постепенно выходить из области усиления, т.е. имеет место амбиполярное смещение плазмы в неоднородном СВЧ-поле. Заметим, что в системах плазменной СВЧ-электроники столкновениями электронов обычно пренебрегается, поскольку время между столкновениями велико по сравнению с длительностью импульса и временем пролета электронами пространства взаимодействия электродинамической системы. Тепловые эффекты в плазме и пучке могут быть учтены, но их действие сведется к некоторому уменьшению инкремента неустойчивости δk , который вычислен в [9–11], в том числе и в рамках кинетической модели. Таким образом, смещение плазмы как целого за счет амбиполярного поля носит механический, а не диффузионный характер.

Для качественного описания амбиполярного смещения рассмотрим однородный одномерный слой квазинейтральной плазмы $0 < z < L$, в котором на электроны и ионы действуют постоянные внешние силы F_e и F_i . Смещения электронов и ионов относительно положения равновесия обозначим через $\hat{z}_e(t)$ и $\hat{z}_i(t)$ соответственно. Эти

величины, очевидно, удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} m\hat{z}_e'' + 4\pi e^2 n_0 \hat{z}_e - 4\pi e^2 n_0 \hat{z}_i &= F_e, \\ M\hat{z}_i'' + 4\pi e^2 n_0 \hat{z}_i - 4\pi e^2 n_0 \hat{z}_e &= F_i. \end{aligned} \quad (9)$$

Два последних слагаемых в левых частях обоих уравнений (9) описывают воздействие на заряженные частицы самосогласованного поля, возникающего при разделении зарядов, при этом n_0 – невозмущенная плотность плазмы. Решения уравнений (9) с нулевыми начальными условиями имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{z}_e &= \frac{1}{2} \frac{F_e + F_i}{M + m} t^2 + \frac{F_e M - F_i m}{\omega_{Li}^2 (M + m)^2} \times \\ &\times \left(1 - \cos \sqrt{\omega_{Le}^2 + \omega_{Li}^2} t \right), \quad \hat{z}_i = \frac{1}{2} \frac{F_e + F_i}{M + m} t^2 - \\ &- \frac{F_e M - F_i m}{\omega_{Le}^2 (M + m)^2} \left(1 - \cos \sqrt{\omega_{Le}^2 + \omega_{Li}^2} t \right), \end{aligned} \quad (10)$$

где ω_{Le} и ω_{Li} – электронная и ионная ленгмюровские частоты. При выполнении неравенств $F_e \gg F_i$, $M \gg m$ решения (10) упрощаются:

$$\begin{aligned} \hat{z}_e &= \frac{1}{2} \frac{F_e}{M} t^2 + \frac{F_e}{M \omega_{Li}^2} (1 - \cos \omega_{Le} t), \\ \hat{z}_i &= \frac{1}{2} \frac{F_e}{M} t^2 - \frac{m}{M} \frac{F_e}{M \omega_{Li}^2} (1 - \cos \omega_{Le} t). \end{aligned} \quad (11)$$

Из решений (10) и (11) видно, что смещение электронов и ионов имеет как постоянную составляющую, так и осцилляторную с электронной ленгмюровской частотой. Осцилляции связаны с возбуждением плазменных колебаний в системе при разделении зарядов за счет различных ускорений, сообщаемых электронам и ионам. На временах $t \gg \omega_{Li}^{-1} = \omega_{Le}^{-1} \sqrt{M/m}$ роль этих осцилляций ослабевает и доминирующими становятся одинаковые первые слагаемые в (11). Таким образом, плазма как целое равноускоренно перемещается с ускорением F_e/M . Из уравнений (9) также легко заметить, что центр масс системы электрон-ион движется в соответствии с уравнением

$$\hat{z}'' = \frac{F_e + F_i}{M + m} \approx \frac{F_e}{M}. \quad (12)$$

В случае плазменного усилителя, работающего в линейном режиме, сила F_e определяется формулой (7) и зависит от координаты z . Однако, если эта зависимость медленная, то формула (12) применима и в этом случае. Подставляя в (12) силу (7), получаем следующее уравнение для центра масс системы электрон-ион при амбиполярном смещении:

$$\frac{d^2 \hat{z}}{dt^2} = -\frac{1}{2} \delta k \frac{e^2}{m M \omega^2} |E_0|^2 \exp(2\delta k \hat{z}). \quad (13)$$

Решая уравнение (13) с начальными условиями

$$\hat{z}(t=0) = z_0, \quad \frac{d\hat{z}}{dt}(t=0) = 0, \quad (14)$$

определяем функцию $\hat{z}(t, z_0)$ и по этой функции, используя метод интегрирования по начальным данным [12], находим выражение для плотности плазмы в усилителе

$$n(t, z) = n_0 \int_0^L \delta[z - \hat{z}(t, z_0)] dz_0. \quad (15)$$

Если амплитуда входного сигнала достаточно велика, то при заданной длине плазменного СВЧ-усилителя возможно насыщение пучково-плазменной неустойчивости и выход усилителя на нелинейный режим работы. В этом случае пространственная динамика усиления описывается системой нелинейных уравнений [8]:

$$\begin{aligned} (1 - \alpha_p \hat{L}) j &= \theta \alpha_p \alpha_b \hat{L} \rho, \quad \frac{dy}{d\xi} = \eta, \\ \frac{d\eta}{d\xi} &= \frac{i}{2} \left(1 + 2\gamma^2 \frac{u^2}{c^2} \eta \right)^{3/2} \times \\ &\times \left[\exp(-iy) \hat{L} (j + \alpha_b \rho) - C.C. \right], \\ j(\xi=0) &= j_0, \quad y(\xi=0) = y_0, \quad \eta(\xi=0) = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь j и $\rho = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \exp(iy) dy_0$ – безразмерные амплитуды тока в плазме и плотности электронного пучка; $\eta = 1 - v_z/u$, $y = \omega t - \xi$ и $\xi = \omega z/u$ – безразмерные скорость электронов пучка, время и координата; $\hat{L} = 1 - 2i\gamma^2 d/d\xi$ – дифференциальный оператор; α_p и α_b – параметры плотности плазмы и пучка; θ – коэффициент связи пучковой и плазменных волн. Последние три величины определяются геометрическими параметрами системы [8]. Амплитуда напряженности электрического поля в плазме связана с амплитудой тока соотношением

$$E_z(z, r_p) = -i \frac{m}{e} \omega u \gamma^{3/2} \frac{\omega_b}{\omega_p} \frac{j(z)}{\sqrt{\alpha_p \alpha_b \theta}}. \quad (17)$$

Разрешая систему (16), можно получить пространственное распределение поля в плазменном СВЧ-усилителе. Используя выражение в правой части (6) для силы Миллера и подставляя его в уравнение движения (12), получим нелинейное обобщение уравнения (13). Его решение вместе с начальными условиями (14) после вычисления интеграла (15) дает динамику пространственной плотности плазмы в плазменном СВЧ-усилителе

с учетом нелинейного насыщения пучковой неустойчивости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для вычислений будем ориентироваться на следующие значения пучково-плазменной системы, используемой в экспериментальных исследованиях [1]: скорость электронного пучка $u = 2.6 \times 10^{10}$ см/с, его ток – 2 кА, плотность плазмы $n_0 = 10^{12}$ см $^{-3}$, радиус волновода $R = 4.9$ см, средние радиусы плазмы и пучка $r_p = 2$ см и $r_b = 1.25$ см, их толщины $\Delta_p = 0.2$ см и $\Delta_b = 0.5$ см, длина системы $L = 50$ см, частота и мощность задающего генератора $\omega/2\pi = 2.71$ ГГц и $P_0 = 50$ кВт. Рабочим газом является ксенон.

На рис. 1 представлено пространственное распределение напряженности продольной компоненты электрического поля в усилителе, вычисленное с помощью (16) и (17) для двух значений начальной плотности плазмы $n_0 = 10^{12}$ см $^{-3}$ (кривая 1) и $n_0 = 2 \times 10^{12}$ см $^{-3}$ (кривая 2). Такие значения выбраны, исходя из того, что они соответствуют граничным значениям характерного

диапазона изменения плотности плазмы в экспериментах. Уровень входного сигнала для обеих кривых примерно одинаков. При меньшей плотности плазмы пространственный инкремент неустойчивости больше и уровень сигнала, при котором достигается насыщение, примерно в два раза выше. На том же графике штриховыми линиями показаны те же зависимости, но в логарифмическом масштабе. Сравнение кривых показывает, что при низкой плотности плазмы выход на насыщение неустойчивости осуществляется через промежуточную область более быстрого (чем дает линейная теория) роста сигнала. На рис. 1 длина системы и уровень входного сигнала выбраны такими, что вблизи выхода усилителя неустойчивость насыщается и рост амплитуды усиливаемой волны прекращается, т.е. реализуется нелинейный режим работы. Уменьшая длину или уровень входного сигнала, приходим к ситуации, когда нелинейные эффекты не успеют проявиться и, таким образом, усилитель работает в линейном режиме.

Неоднородное в продольном направлении СВЧ-поле с различными участками пространственной зависимости приводит к появлению силы Миллера и выталкиванию плазмы. Действие силы Миллера оказывается различным в зависимости от режима работы усилителя (линейный режим или режим насыщения). Рассмотрим плазму с плотностью $n_0 = 10^{12}$ см $^{-3}$ и начнем с линейного режима работы усилителя. Заранее ясно, что при достаточно низком уровне входного сигнала усиленный сигнал на выходе также будет слабым, сила Миллера мала и плазма не успеет существенно сместиться. При уровне сигнала на входе усилителя в два раза меньшем, чем на рис. 1, нелинейные эффекты на заданной длине не проявляются, однако действие силы Миллера оказывается существенным. На рис. 2 представлены пространственные зависимости плотности плазмы для различных моментов времени. Ввиду растущей (экспоненциально) зависимости поля от координаты сила Миллера направлена влево (в сторону слабого поля), что и приводит к однонаправленному смещению плазмы, причем тем сильнее, чем ближе к выходу расположены частицы. Это ведет к формированию разрыва плотности вблизи выходной границы длиной до 1.5 см и может спровоцировать запираение излучения. Уплотнение плазмы вблизи разрыва не имеет существенного значения, а приводит только к незначительному локальному изменению пространственного инкремента неустойчивости. Заметим, что о формировании разрыва в плотности плазмы сообщалось в работах [13, 14], где на основе прямого численного моделирования методом particle-in-cell установлен факт укорочения импульса генерации в плазменном релятивистском СВЧ-генераторе

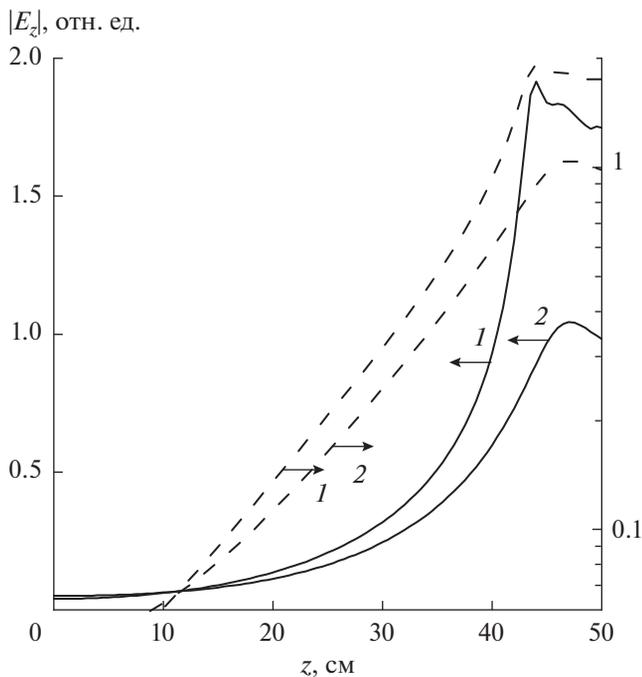


Рис. 1. Пространственное распределение напряженности электрического поля волны для плотностей плазмы $n_0 = 10^{12}$ см $^{-3}$ (1) и $n_0 = 2 \times 10^{12}$ см $^{-3}$ (2): штриховые линии — те же зависимости в логарифмическом масштабе.

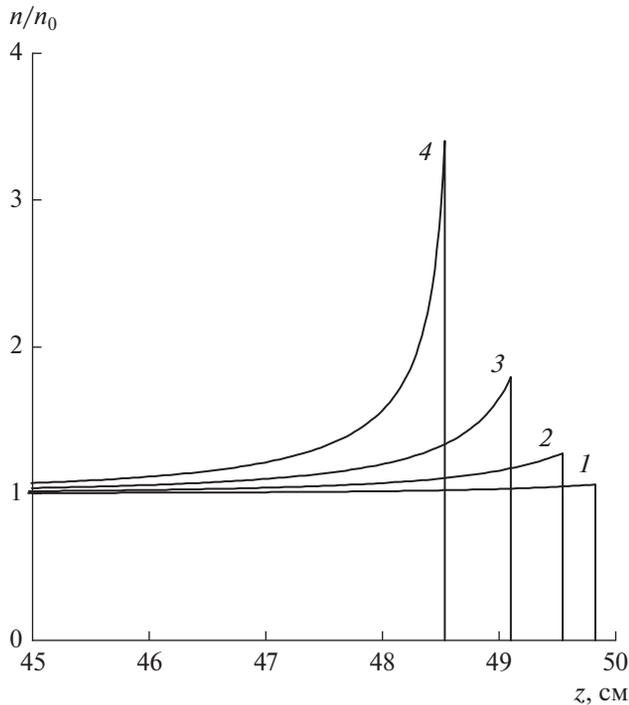


Рис. 2. Пространственное распределение плотности плазмы в усилителе в линейном режиме работы для различных моментов времени: 1 – $t = 100$ нс, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400.

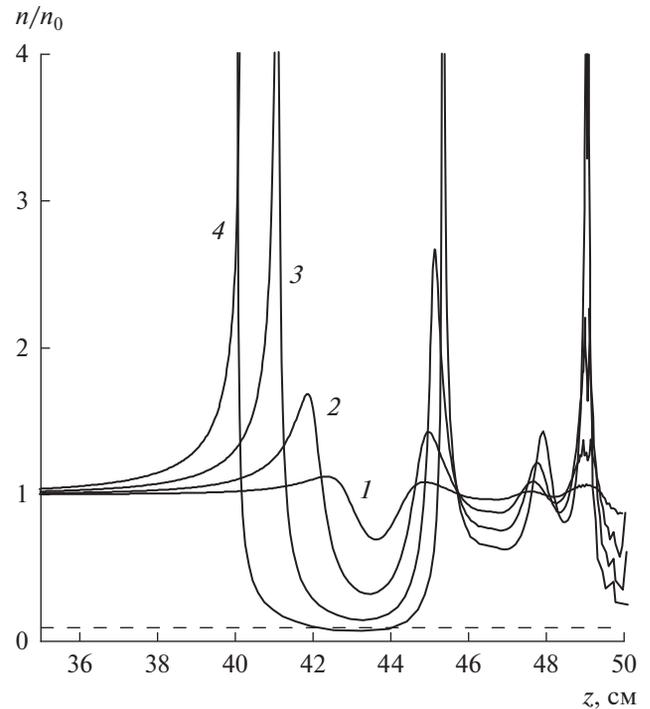


Рис. 3. Пространственное распределение плотности плазмы в усилителе в режиме насыщения работы для различных моментов времени: 1–4 – то же, что на рис. 2; штриховая линия – критическая плотность плазмы для рассматриваемой частоты.

наносекундной длительности. В этих работах в качестве основной причины формирования разрыва указывался уход плазмы за счет отрицательного потенциала, возникающего на коллекторе электронов. Возможно, влияние силы Миллера имело место и в этих случаях, но выделить отдельные механизмы на основе моделирования движения частиц затруднительно. Кроме того, как будет указано ниже, сила Миллера не во всех случаях оказывает существенное влияние на динамику плотности плазмы. В частности, при увеличении концентрации электронов ее вклад ослабевает.

Иная ситуация имеет место при работе усилителя в режиме насыщения. При уровне входного сигнала, как на рис. 1, действие силы Миллера и смещение плазмы имеют разные направления для различных участков плазменного столба. Вблизи входной границы усилителя напряженность поля имеет еще малое значение и сила Миллера не приводит к существенному смещению плазмы. На участке вблизи точки насыщения сила Миллера выталкивает плазму влево, а на участке вблизи выходной границы – вправо. В результате на расстоянии порядка 10 см от выхода усилителя формируется сложная пространственная структура (рис. 3). Один из элементов этой структуры – область с пониженной плотностью плазмы. Однако вплоть до времени окончания им-

пульса тока электронного пучка ($t = 400$ нс) плотность плазмы не опускается ниже критической, сохраняя условия для распространения плазменной волны, т.е. разрыв не формируется и импульс излучения не срывается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена динамика плазмы в СВЧ-усилителе с начальной плотностью $n_0 = 10^{12}$ см $^{-3}$. В зависимости от режима работы усилителя (линейный или режим насыщения) смещение плазмы имеет разный характер. При линейном режиме (малая длина системы или малый уровень входного сигнала) вблизи выходной границы может сформироваться разрыв плазмы за счет ухода частиц по направлению ко входу усилителя и произойдет срыв излучения. При работе усилителя в режиме насыщения смещение плазмы имеет разнонаправленный характер и разрыв плотности не формируется. Область пониженной плотности плазмы не препятствует распространению волны при значениях плотности выше критической. При увеличении n_0 до 2×10^{12} см $^{-3}$, как видно на рис. 1, уровень насыщения по продольной компоненте электрического поля снижается примерно в два раза. Ввиду квадратичной зависимости от

поля силы Миллера это приводит к ее уменьшению в четыре раза. Дополнительно уменьшение силы Миллера вызывается и снижением инкремента неустойчивости δk . Таким образом, смещение плазмы происходит существенно медленней и это не приводит к значительной модуляции плотности плазмы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00625.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карташов И.Н., Кузелев М.В., Стрелков П.С., Тараканов В.П.* Влияние неустойчивости плазмы на спектр и форму СВЧ-импульсов плазменного релятивистского СВЧ-усилителя // *Физика плазмы*. 2018. Т. 44. № 2. С. 250.
2. *Миллер М.А.* Движение заряженных частиц в высокочастотных электромагнитных полях // *Изв. вузов. Радиофизика*. 1958. Т. 1. № 3. С. 110.
3. *Гапонов А.В., Миллер М.А.* Потенциальные ямы для заряженных частиц в высокочастотном электромагнитном поле // *ЖЭТФ*. 1958. Т. 34. № 1. С. 242.
4. *Блиох Ю.П., Любарский М.Г., Землянский Н.М. и др.* Влияние пондеромоторной силы на развитие пучково-плазменной неустойчивости // *Физика плазмы*. 2003. Т. 29. № 4. С. 336.
5. *Tajima T., Dawson J.M.* Laser Electron Accelerator // *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 43. P. 267.
6. *Андреев Н.Е., Горбунов Л.М.* Лазерно-плазменное ускорение электронов // *УФН*. 1999. Т. 169. С. 53.
7. *Костюков И.Ю., Пухов А.М.* Плазменные методы ускорения электронов: современное состояние и перспективы // *УФН*. 2015. Т. 185. С. 89.
8. *Кузелев М.В., Рухадзе А.А., Стрелков П.С.* Плазменная релятивистская СВЧ-электроника. М.: Ленанд, 2018.
9. *Карташов И.Н., Кузелев М.В.* Возбуждение поверхностных плазменных волн в СВЧ-источниках излучения электронным пучком с учетом теплового разброса // *ТВТ*. 2018. Т. 56. № 3. С. 346.
10. *Карташов И.Н., Кузелев М.В.* О влиянии разброса электронов пучка по скоростям на механизм черенковского пучково-плазменного взаимодействия // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3: Физика. Астрономия*. 2016. № 6. С. 15.
11. *Kartashov I.N., Kuzelev M.V.* Cherenkov Instability of a Magnetized Beam-Plasma System with Allowance for a Momentum Spread of Beam Electrons // *Physics of Wave Phenomena*. 2017. V. 25. № 1. P. 43.
12. *Кузелев М.В., Рухадзе А.А.* Электродинамика плотных электронных пучков в плазме. М.: URSS, 2018.
13. *Богданкевич И.Л., Лоза О.Т., Павлов Д.А.* Укорочение импульса излучения плазменного релятивистского СВЧ-генератора в численных расчетах с моделированием плазмы по методу крупных частиц // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2010. № 2. С. 16.
14. *Ернылева С.Е., Богданкевич И.Л., Лоза О.Т.* Механизм укорочения импульса излучения плазменного релятивистского СВЧ-генератора // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2013. № 7. С. 10.

УДК 536.7

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ С ДВОЙНЫМ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

© 2021 г. И. К. Локтионов*, **

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

*E-mail: likk@telenet.dn.ua

**E-mail: lok_ig@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2020 г.

После доработки 15.04.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Предложен простой способ аппроксимации подынтегральной функции в интегральном представлении свободной энергии системы частиц с двухчастичными взаимодействиями, допускающими разложение Фурье, на основе которого без трудоемких вычислений получено уравнение состояния жидкости с двойным экспоненциальным потенциалом. Найденные температурные зависимости равновесных термодинамических свойств адекватно описывают соответствующие экспериментальные данные. Эффективность подхода демонстрируется на примере модели с двойным потенциалом Юкавы.

DOI: 10.31857/S0040364421020071

ВВЕДЕНИЕ

Задача построения аналитических уравнений состояния (УС), позволяющих с удовлетворительной точностью прогнозировать свойства вещества в широком диапазоне изменения параметров состояния, до сих пор привлекает к себе постоянное внимание.

В статистической механике одним из инструментов для получения УС является свободная энергия Гельмгольца, связанная с проблемой вычисления конфигурационного интеграла (КИ) системы взаимодействующих частиц, образующих вещество.

Точное решение этой проблемы, занимающей центральное место в физике конденсированного состояния, найдено для нескольких модельных систем (модель Изинга и Гейзенберга, сферическая [1] и одномерная модели Каца [2], двумерная модель сегнетоэлектрика [3]), для которых межчастичные взаимодействия весьма далеки от реальных потенциальных функций, а результаты не допускают непосредственного сопоставления с данными измерений.

Теоретическое исследование структуры и свойств жидкостей может быть проведено на основе континуальной модели, состоящей из N одинаковых частиц, заключенных в объеме V и взаимодействующих согласно потенциалу $v(r)$.

Исследования этой модели, выполненные в ряде работ [4–6] с привлечением различных комбинаций потенциалов Юкавы (в том числе двойной – DY-потенциал), потенциала Леннард-

Джонса и др., где применяется техника интегральных уравнений и методы численного моделирования, содержат результаты, позволяющие провести сравнение с экспериментом. Рассмотрение в [7, 8] трехмерной модели с обобщенным потенциалом Морзе с помощью уравнения Перкуса–Йевики ограничивается построением уравнения состояния, для которого не приводятся конкретные расчетные данные, что затрудняет оценку пригодности УС для описания простых жидкостей. Здесь, как и в [7, 8], под обобщенным потенциалом Морзе следует понимать линейную комбинацию двух экспоненциальных потенциалов вида $S_{\text{exp}}(-cr)$. В специальной литературе, например в [9], можно встретить и другое название — двойной экспоненциальный потенциал (далее DE-потенциал).

Вопрос о предсказательных возможностях модели с DE-потенциалом, по-видимому, не потерял своей актуальности и может быть частично разрешен в рамках подхода, предложенного ранее в [10], где для системы с парным изотропным потенциалом $v(|\mathbf{r}|)$ было получено следующее выражение для свободной энергии Гельмгольца:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} + \frac{n^2 V}{2} \tilde{v}(0) + \frac{V}{2\beta} I(n, \beta), \quad (1)$$

$$I(n, \beta) = \int_{\Omega} [\ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)) - n\beta \tilde{v}(k)] d^3k / (2\pi)^3. \quad (2)$$

Здесь $\beta = 1/(k_B T)$ – обратная температура, k_B – постоянная Больцмана, $n = N/V$ – концентрация

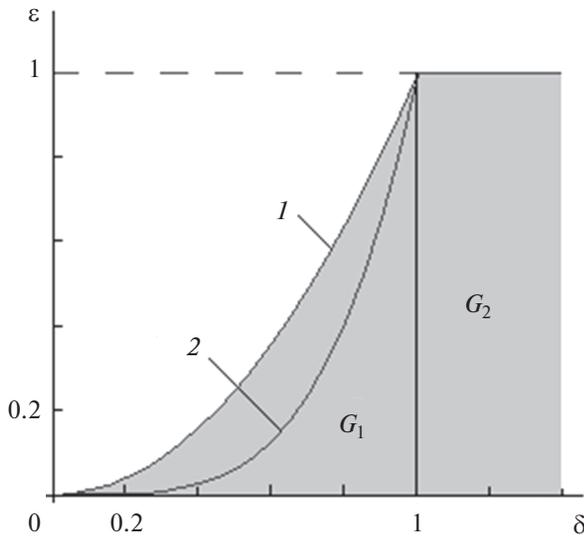


Рис. 1. Области устойчивости потенциалов $G_1 = \{(\delta, \varepsilon): 0 < \delta < 1, 0 < \varepsilon < \delta^m\}$: 1 – для ДУ-потенциала (3) $m = 2$, $\varepsilon = \delta^2$; 2 – ДЕ-потенциала (4) $m = 4$, $\varepsilon = \delta^4$.

частиц, $F_{id} = N(\ln(n\lambda^3) - 1)/\beta$, $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$ – тепловая длина волны де Бройля, h – постоянная Планка. Предполагается, что потенциал $v(|r|)$ имеет фурье-образ $\tilde{v}(k)$.

Важно подчеркнуть, что в [10] формула (1) получена путем сведения КИ к интегралу типа Лапласа, вычисленного в квадратичном приближении метода перевала, а в пионерской работе Д.Н. Зубарева [11] аналогичная формула выведена с привлечением метода коллективных переменных. Кроме того, этот результат следует из выражения для КИ, найденного в [12] с помощью эргодической теоремы Вейля.

Перспективы использования выражения (1) для расчета свойств модельных систем открываются после вычисления интеграла $I(n, \beta)$. В случае простейших двухпараметрических потенциалов [13, 14] интеграл (2) легко вычисляется. Однако практический интерес представляют “реалистичные” потенциалы, содержащие более двух регулируемых параметров, варьированием которых можно попытаться улучшить согласие теоретических результатов с экспериментом. По мере усложнения потенциала задача нахождения $I(n, \beta)$ становится более трудоемкой, а выражение (1) менее приспособленным для проведения расчетов.

Преодоление возникающих на этом пути трудностей может быть связано, по крайней мере, с двумя подходами:

– если найдено точное, но достаточно громоздкое выражение для $I(n, \beta)$, то его можно адаптировать для удобных аналитических расчетов,

привлекая соображения эвристического характера или рассматривая предельные случаи [15, 16];

– если же точное выражение для $I(n, \beta)$ найти невозможно либо оно оказывается необозримым и применение выражения (1) для дальнейших расчетов теряет смысл, то для вычисления (2) необходимо применять теоретически обоснованные приближенные методы.

Следуя первому из указанных подходов, удается получить адекватные результаты, относящиеся к системам с четырехпараметрическим осциллирующим потенциалом [15] и двойным потенциалом Юкавы (ДУ-потенциал) [16]

$$v(r) = \frac{1}{4\pi r} (A \exp(-ar) - B \exp(-br)), \quad (3)$$

который выступает здесь в роли “пробного камня” с целью проверки эффективности второго подхода, используемого для получения УС системы с ДЕ-потенциалом:

$$v(r) = \frac{1}{8\pi} \left[\frac{A}{a} \exp(-ar) - \frac{B}{b} \exp(-br) \right]. \quad (4)$$

Параметры a, b, A, B положительны. Применение потенциалов для расчетов свойств в рамках приближения (1) связано с неравенством $\tilde{v}(k) \geq 0$ [17, 18], определяющим область устойчивости взаимодействий, где невозможен коллапс системы. Решение этого неравенства с фурье-образами потенциалов (3) и (4)

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{k^2 + b^2} = w_{DY} \left(\frac{1}{t^2 + 1} - \frac{\varepsilon}{t^2 + \delta^2} \right), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \tilde{v}(k) &= \frac{A}{(k^2 + a^2)^2} - \frac{B}{(k^2 + b^2)^2} = \\ &= w_{DE} \left(\frac{1}{(t^2 + 1)^2} - \frac{\varepsilon}{(t^2 + \delta^2)^2} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

($w_{DY} = A/a^2$, $t = k/a$, $w_{DE} = A/a^4$) в системе координат $\delta = b/a$ и $\varepsilon = B/A$ представляет собой фигуру, образованную полосой $G_2 = \{(\delta, \varepsilon): \delta \geq 1, 0 \leq \varepsilon \leq 1\}$ и сектором $G_1 = \{(\delta, \varepsilon): 0 < \delta < 1, 0 < \varepsilon < \delta^m\}$ с $m = 2$ для потенциала (3), $m = 4$ для (4). Области устойчивости изображены на рис. 1. Значения δ и ε в полосе G_2 таковы, что при любых r в (3) и (4) лидирует первое слагаемое и потенциалы преобразуются к чисто отталкивательным. Поэтому интерес представляет сектор G_1 , где параметры δ и ε принимают такие значения, при которых потенциалы (3), (4) имеют черты, характерные для “реальных” непрерывных потенциальных функций: отталкивание, притяжение и минимум, как следствие, первых двух свойств.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

При интегрировании логарифма $\ln(1 + n\beta\tilde{v}(t))$ в (2) с фурье-образом (6) возникает дробно-рациональная функция со знаменателем в виде многочлена высокой степени относительно t , что делает весьма затруднительным дальнейший поиск точного выражения для $I(n, \beta)$, которое будет иметь настолько громоздкий вид, что вряд ли может быть размещено на одной странице журнала, даже с учетом вспомогательных обозначений.

Для устранения таких технических сложностей предлагается простой способ преобразования подынтегрального логарифма. Реализация этого способа сводится к такому представлению аргумента $1 + n\beta\tilde{v}(t)$ в виде произведения двух сомножителей, при котором соответствующая сумма логарифмов содержит слагаемое, определяющее основной вклад в интеграл и интегрируемое без каких-либо приближений. Тогда, пренебрегая малым слагаемым и сохраняя под знаком интеграла доминирующее, можно получить приближенное выражение для $I(n, \beta)$. Для проверки работоспособности предлагаемой вычислительной схемы привлекается модель с ДУ-потенциалом, которая удобна тем, что для нее интеграл (2) с фурье-образом (5) вычисляется точно.

Конструктивное сходство фурье-образов (5) и (6) позволяет выполнить необходимые преобразования и оценить вклад слагаемых сразу в двух моделях. Факторизация аргумента подынтегрального логарифма приводит к следующему его представлению:

$$1 + n\beta\tilde{v}(t) = f_1(t) \left[1 - \frac{f_2(t)}{f_1(t)} \right],$$

где

$$f_1(t) = \begin{cases} 1 + xd/(t^2 + 1), & \text{ДУ-потенциал} \\ 1 + xd/(t^2 + 1)^2, & \text{ДЕ-потенциал,} \end{cases}$$

$$f_2(t) =$$

$$= \begin{cases} \frac{x\delta^2(d - D_{\text{DY}})}{(t^2 + \delta^2)(t^2 + 1)}, & \text{ДУ-потенциал} \\ \frac{2x\epsilon t^2(1 - \delta^2) + x\delta^4(d - D_{\text{DE}})}{(t^2 + \delta^2)^2(t^2 + 1)^2}, & \text{ДЕ-потенциал,} \end{cases}$$

$$d = 1 - \epsilon, \quad D_{\text{DY}} = 1 - \epsilon/\delta^2, \quad D_{\text{DE}} = 1 - \epsilon/\delta^4.$$

Для сокращения записей переменная x , входящая в термодинамические величины, не снабжена индексами, поэтому следует иметь в виду, что в случае ДУ-потенциала она равна $x = n\beta w_{\text{DY}}$, а в случае ДЕ-потенциала $x = n\beta w_{\text{DE}}$.

Подынтегральный логарифм преобразуется к виду

$$Y(t) = \ln(1 + n\beta\tilde{v}(t)) = \ln \left(f_1(t) \left(1 - \frac{f_2(t)}{f_1(t)} \right) \right) = \ln(f_1(t)) [1 - y(t)], \quad (7)$$

где $y(t) = y_2(t)/y_1(t)$, $y_1(t) = \ln(f_1(t))$, $y_2(t) = |\ln(1 - f_2(t)/f_1(t))|$.

Поскольку $Y(t) > 0$, $y_1(t) > 0$, то из (7) следует, что $0 < y(t) < 1$ при $t > 0$. Покажем, что функция $y(t)$ монотонно убывает. Применению известных признаков препятствует трансцендентное уравнение $y'(t) = 0$, которое не допускает точного решения. Поэтому здесь монотонность $y(t)$ устанавливается с помощью функции расстояния $\rho(t) = y_1(t) - y_2(t)$ между убывающими функциями $y_1(t)$ и $y_2(t)$. Функция $\rho(t)$ достигает максимума в некоторой точке $t_0 > 0$. Это означает, что $y(t) = 1 - \rho(t)/y_1(t)$ может иметь минимум в точке t_0 или ее окрестности. Если последнее предположение верно, то при условии $\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = 0$ следует ожидать существования максимума функции $y(t)$ и соответствующего минимума функции $\rho(t)$ при $t > t_0$. Однако $\rho(t)$ имеет единственный экстремум – максимум в точке t_0 . Следовательно, $y(t)$ монотонно убывает при $t \rightarrow \infty$, а ее значение

$$y(0) = 1 - \frac{\ln(1 + xD)}{\ln(1 + xd)} < 1 \quad (8)$$

является наибольшим (графики функции $y(t)$ при актуальных значениях параметров, используемых для расчетов свойств, представлены на рис. 2), и выполняется неравенство $y(t) < y(0)$. О величине $x = n\beta w$, входящей в (8), до конкретных расчетов известно лишь, что $x > 0$ (малые значения x отвечают высоким температурам, большие x – низким). Поэтому представляет интерес оценка $y(0)$, содержащая только параметры D и d , соответствующие некоторой точке $(\delta, \epsilon) \in G_1$. Такая оценка дается неравенством

$$y(t) < 1 - \frac{\ln(1 + xD)}{\ln(1 + xd)} < 1 - \frac{D}{d} < 1, \quad (9)$$

доказательство которого приведено в Приложении.

Таким образом, реализуется наиболее благоприятный из возможных сценариев поведения функции $y(t)$, которая вносит основной вклад в $Y(t)$ только в окрестности точки $t = 0$ (если бы $y(t)$ имела несколько близких к единице максимумов при $t > 0$, то ситуация была бы менее обнадеживающей). Отбрасывая функцию $y(t)$ в (7), приходим к приближенному равенству $\ln(1 + n\beta\tilde{v}(t)) \approx \ln(f_1(t))$, позволяющему существенно упростить вычисления. Ответ на вопрос об эффективности предлагаемой аппроксимации дает сопоставление результатов приближенных расчетов с экспериментом, а для ДУ-модели, кроме того, с данными, полученными по “точным” формулам. Здесь

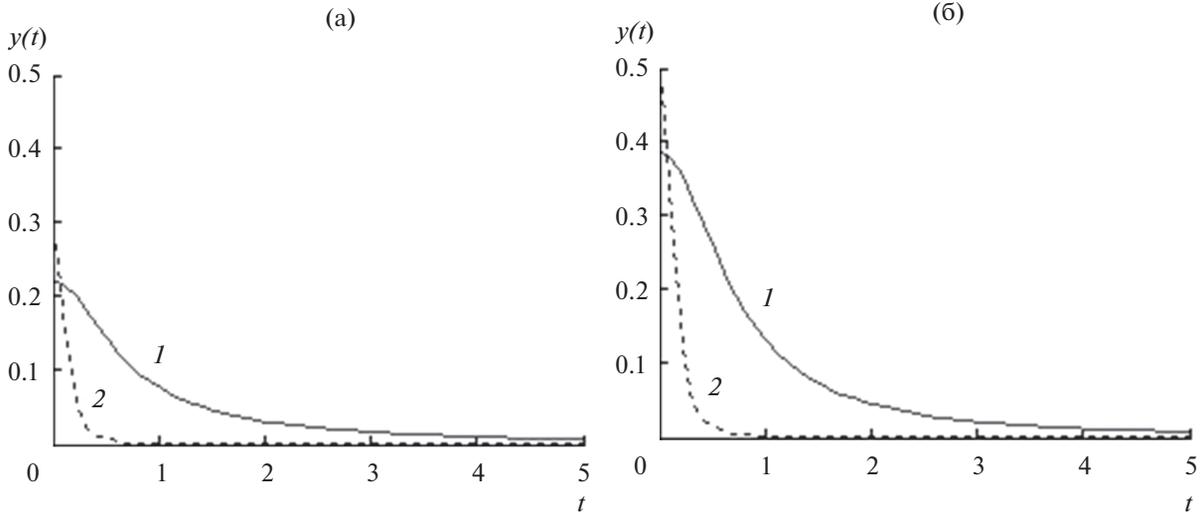


Рис. 2. Графики функции $y(t)$, определяющей качество приближения функции $Y(t)$: (а) – при $x = 10$, (б) – $x = 0.5$; 1 – DY-модель, 2 – DE-модель.

и далее кавычки подчеркивают приближенный характер выражения (1) при точном вычислении интеграла (2) с фурье-образом (5), т.е. под “точными” следует понимать формулы DY-модели, получаемые после вычисления (2) с функцией $Y(t) = \ln(1 + n\beta\tilde{v}(t))$. Под приближенными формулами понимаются формулы DY- и DE-моделей, найденные при интегрировании с функцией $y_1(t) = \ln(f_1(t))$. В этом порядке ниже приводятся выражения для свободной энергии:

$$\begin{aligned}
 F_{\text{ext}} &= F_{\text{id}} + \frac{N^2}{2V} wD + \frac{Va^3}{12\pi\beta} \times \\
 &\times \left[1 + \delta^3 - (Q^3(x) - 3\delta q_D(x)Q(x)) + \frac{3}{2}x(1 - \varepsilon\delta) \right], \\
 Q(x) &= \sqrt{1 + \delta^2 + xd + 2\delta q_D(x)}, \\
 q_D(x) &= \sqrt{1 + xD}, \\
 F_{\text{DY}} &= F_{\text{id}} + \frac{N^2}{2V} wD + \frac{Va^3}{12\pi\beta} \times \\
 &\times \left[1 - q_d^3(x) + \frac{3}{2}x(1 - \varepsilon\delta) \right], \\
 F_{\text{DE}} &= F_{\text{id}} + \frac{N^2}{2V} wD + \\
 &+ \frac{Va^3}{12\pi\beta} \left[2 + \sqrt{2}Q_{\text{DE}}(x)(Q_{\text{DE}}^2(x) - 3) - \frac{3}{4}x(1 - \frac{\varepsilon}{\delta}) \right],
 \end{aligned} \tag{10}$$

где $q_d(x) = \sqrt{1 + xd}$, $Q_{\text{DE}}(x) = \sqrt{1 + q_d(x)}$.

Последовательность, в которой записаны формулы для F , сохранена далее и для других соотношений, в частности для уравнений состояния, получаемых с помощью известного соотношения $P = -(\partial F/\partial V)_T$:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} D - \frac{a^3}{12\pi\beta} J(x). \tag{11}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 J(x) &= \begin{Bmatrix} J^{\text{ext}}(x) \\ J^{\text{DY}}(x) \\ J^{\text{DE}}(x) \end{Bmatrix}, \quad D = \begin{Bmatrix} D_{\text{DY}} \\ D_{\text{DY}} \\ D_{\text{DE}} \end{Bmatrix}, \quad w = \begin{Bmatrix} w_{\text{DY}} \\ w_{\text{DY}} \\ w_{\text{DE}} \end{Bmatrix}, \\
 J^{\text{ext}}(x) &= 1 + \delta^3 - (Q^3(x) - 3\delta q_D(x)Q(x)) - \\
 &- 3x \left[\delta(q_D(x)Q_1(x) + Q(x)q_{1D}(x)) - Q^2(x)Q_1(x) \right], \\
 q_{1D}(x) &= D_{\text{DY}}/2q_D(x), \\
 Q_1(x) &= (d + 2\delta q_{1D}(x))/2Q(x), \\
 J^{\text{DY}}(x) &= 1 + (q^3(x) - 3q(x))/2, \\
 J^{\text{DE}}(x) &= 2 + Q_{\text{DE}}(x)(Q_{\text{DE}}^2(x) - 6)/2\sqrt{2}.
 \end{aligned}$$

Расчеты свойств удобно проводить в приведенных переменных $\omega = n/n_c$, $\tau = T/T_c$, $\Pi = P/P_c$ (индекс “с” указывает на принадлежность величин к критической точке).

Критическое значение $x_c = n_c\beta_c w$, используемое для преобразования УС к безразмерной форме, является решением системы, определяющей критическое состояние

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_c = \frac{1}{\beta_c} [q_D^2(x_c) + L_c x_c^2 J_1(x_c)] = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial n^2}\right)_c = w [D + L_c x_c (J_1(x_c) + x_c J_2(x_c))] = 0, \end{cases} \tag{12}$$

где

$$J_1(x_c) = \begin{Bmatrix} J_1^{\text{ext}}(x_c) \\ J_1^{\text{DY}}(x_c) \\ J_1^{\text{DE}}(x_c) \end{Bmatrix}, \quad J_2(x_c) = \begin{Bmatrix} J_2^{\text{ext}}(x_c) \\ J_2^{\text{DY}}(x_c) \\ J_2^{\text{DE}}(x_c) \end{Bmatrix},$$

$$L_c = \frac{a^3}{12\pi n_c}, \quad J_1^{\text{ext}}(x) = 3[\delta(q_D(x)Q_2(x) + 2q_{1D}(x)Q_1(x) + Q(x)q_{2D}(x)) - (2Q(x)Q_1^2(x) + Q^2(x)Q_2(x))],$$

$$J_2^{\text{ext}}(x) = 3[\delta(q_D(x)Q_3(x) + 3q_{1D}(x)Q_2(x) + 3q_{2D}(x)Q_1(x) + Q(x)q_{3D}(x)) - (2Q_1^3(x) + 6Q(x)Q_1(x)Q_2(x) + Q^2(x)Q_3(x))],$$

$$q_{2D}(x) = -\frac{D^2}{4q_D^3(x)}, \quad Q_2(x) = \frac{\delta q_{2D}(x) - Q_1^2(x)}{Q(x)},$$

$$q_{3D}(x) = 3D^3/8q_D^5(x),$$

$$Q_3(x) = (\delta q_{3D} - 3Q_1(x)Q_2(x))/Q(x),$$

$$J_1^{\text{DY}}(x) = -3d^2/4q_d(x), \quad J_2^{\text{DY}}(x) = 3d^3/8q_d^3(x),$$

$$J_1^{\text{DE}}(x) = -\frac{3d^2}{8\sqrt{2}q_d(x)Q_{\text{DE}}^3(x)},$$

$$J_2^{\text{DE}}(x) = \frac{3d^3(5q_d(x) + 2)}{32\sqrt{2}q_d^3(x)Q_{\text{DE}}^5(x)}.$$

Система (12) сводится к нелинейному уравнению

$$J_1(x_c) + x_c q_D^2(x_c) J_2(x_c) = 0, \quad (13)$$

которое получено путем исключения параметра L_c из уравнений системы (13) и в “точном” случае может быть решено только численно. Однако в приближенных случаях уравнение (13) принимает компактный вид:

– для DY-модели

$$Ddx_c^2 - dx_c - 2 = 0,$$

– для DE-модели

$$(5q_d(x_c) + 2)(q_d(x_c) - 1)\left(\xi + \frac{D}{d}q_d^2(x_c)\right) = 4q_d^2(x_c) \quad (14)$$

и допускает аналитическое рассмотрение. Решение уравнения (14) можно найти приближенно в виде разложения по малому параметру $\xi = 1 - (D/d) < 1$. В первом порядке теории возмущений его решение имеет вид

$$q_d(x_c) = \sqrt{1 + x_c d} \approx q_d^{(0)} + \xi q_d^{(1)}, \quad (15)$$

где

$$q_d^{(0)} = \frac{1}{10}\left(3 + \sqrt{49 + 80\frac{d}{D}}\right),$$

$$q_d^{(1)} = -\frac{4(d/D)^2}{q_d^{(0)}(3q_d^{(0)} + 4(1 + 2(d/D)))}.$$

Приближенное решение (15) непригодно вблизи верхней границы $\varepsilon = \delta^4$ области G_1 , где параметр D становится малым, а условие малости ξ нарушается.

Если значение $x_c = x_c(\delta, \varepsilon)$ установлено, то подставляя в (11) отношение L_c , найденное из первого уравнения системы (13), приходим к уравнениям состояния в безразмерной форме

$$\Pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c}\left[\tau\omega + \frac{x_c\omega^2}{2}D + L_c\tau J(\omega, \tau)\right], \quad (16)$$

где

$$Z_c = P_c n_c / \beta_c = 1 + x_c D / 2 - L_c J(x_c),$$

$$L_c = \frac{a^3}{12\pi n_c} = -\frac{q_D^2(x_c)}{x_c^2 J_1(x_c)}, \quad J(\omega, \tau) = J(x), \quad x = x_c \omega / \tau.$$

Уравнения (16) не зависят от индивидуальных характеристик вещества, но содержат безразмерные параметры δ и ε .

Предсказательные возможности УС иллюстрируются сопоставлением результатов расчетов температурных зависимостей изобарной теплоемкости $C_p(T)$, коэффициента Джоуля–Томсона $\alpha_p(T)$ и скорости звука $u_p(T)$ при постоянном давлении с данными экспериментов:

$$C_p(T) = C_v(T) - \tau T_c \frac{(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T}, \quad (17)$$

$$\alpha_p(T) = \frac{-1}{C_p(T)} \left[\tau T_c \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial P / \partial V)_T} + \frac{N_A}{n_c \omega} \right], \quad (18)$$

$$u_p(T) = \frac{N_A}{n_c \omega \sqrt{M}} \left[\frac{\tau T_c}{C_v(T)} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]. \quad (19)$$

Здесь

$$C_v(T) = \frac{3R}{2} - R \frac{L_c}{\omega} x^2 J_1(x), \quad R = k_B N_A,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = n_c k_B \omega \left[1 - \frac{L_c}{\omega} (J(x) + x^2 J_1(x)) \right],$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\omega^2 \tau \frac{n_c^2}{\beta_c N_A} \left[1 + xD + \frac{L_c}{\omega} x^2 J_1(x) \right],$$

M – молярная масса вещества.

Помимо этих зависимостей для оценки качества приближенных расчетов можно использовать кривую сосуществующих фаз – границу двухфазной области жидкость–пар, где выполня-

ются образующие систему уравнений равенства давлений и химических потенциалов:

$$\begin{cases} \Pi(\omega_1, \tau) = \Pi(\omega_2, \tau), \\ \mu(\omega_1, \tau) = \mu(\omega_2, \tau). \end{cases} \quad (20)$$

Химические потенциалы $\mu(\omega, \tau)$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \mu(\omega, \tau) &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\omega, \tau} = \\ &= \mu_{id} + \mu_0 + \frac{3x_c}{2\beta_c} L_c \left\{ \begin{array}{l} 1 - \varepsilon\delta + J_3(\omega, \tau) \\ 1 - \varepsilon\delta - dq_d(\omega, \tau) \\ d/Q_{DE}(\omega, \tau)\sqrt{2} - (1 - \varepsilon/\delta)/2 \end{array} \right\}, \\ \mu_{id} &= \frac{\tau}{\beta_c} \ln(\omega n_c \lambda_c^3), \quad \mu_0 = n\tilde{v}_0 = \frac{x_c \omega}{\beta_c} D, \\ J_3(\omega, \tau) &= 2[\delta(q_D(x)Q_1(x) + q_{1D}(x)Q(x)) - \\ &\quad - Q^2(x)Q_1(x)]. \end{aligned}$$

Функции $q_D(x)$, $q_{1D}(x)$, $Q(x)$, $Q_1(x)$, введенные после формул (10), (11), являются функциями ω и τ , так как $x = x_c \omega / \tau$.

РАСЧЕТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Приближенный характер используемых соотношений не позволяет получить точное описание свойств реальных систем. Однако, учитывая, что соотношения (17)–(20) содержат настраиваемые параметры δ , ε , можно попытаться согласовать данные теории с экспериментом. Для этого необходимо определить точку $(\delta, \varepsilon) \in G_1$, в которой отклонения расчетных значений от соответствующих экспериментальных данных окажутся минимальными.

В общем виде задача поиска оптимальной точки $(\delta, \varepsilon) \in G_1$ формулируется как задача нахождения минимума функции двух переменных

$$\Phi(\delta, \varepsilon) = \sum_i \frac{1}{(X_i^{\text{exp}})^2} (X_i^{\text{theor}}(\delta, \varepsilon) - X_i^{\text{exp}})^2, \quad (21)$$

где X_i^{exp} – экспериментальные и $X_i^{\text{theor}}(\delta, \varepsilon)$ – расчетные значения i -го свойства.

Из необходимых условий экстремума функции ($\partial\Phi/\partial\delta = 0$, $\partial\Phi/\partial\varepsilon = 0$) можно получить несколько систем нелинейных уравнений, вид которых зависит от входящих в $\Phi(\delta, \varepsilon)$ свойств. При этом неизбежно возникают известные вопросы о существовании решений, о начальном приближении и др., требующие детального изучения в каждом случае. Однако здесь для нахождения минимума функции (21), по-видимому, целесообразно ограничиться непосредственным вычислением значений функции на дискретном множестве точек в секторе G_1 , что позволит приближенно определить координаты оптимальных

точек. Следует отметить, что глубина и координаты минимума поверхности $\Phi(\delta, \varepsilon)$ зависят от набора свойств, привлекаемых для построения функции (21). В частности, если сумму $\Phi(\delta, \varepsilon)$ образуют величины $u_p^{\text{min}}(\delta, \varepsilon)$, $\alpha_p^{\text{max}}(\delta, \varepsilon)$, найденные по приближенным УС с отвечающими им экспериментальными значениями $u_p^{\text{min}} = 257.0$ м/с, $\alpha_p^{\text{max}} = 0.426$ К/Па для аргона при $P = 10$ МПа [19, 20], то для DY-потенциала минимум $\Phi(\delta, \varepsilon)$ достигается при $\delta_{\text{min}} = 0.7$, $\varepsilon_{\text{min}} = 0.288$ (применяются в расчетах и по “точным” формулам для DY-потенциала), а для DE-потенциала — при $\delta_{\text{min}} = 0.2$, $\varepsilon_{\text{min}} = 8.34 \times 10^{-4}$.

Значения плотности $\omega(\tau)$, используемые для построения зависимостей (17)–(19) в температурном интервале от 100 до 300 К при $P = 10$ МПа определяются в каждом случае с помощью соответствующих УС с учетом координат оптимальных точек.

На рис. 3 показаны результаты расчета удельной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ при $P = 10$ МПа. Видно, что кривые 1 и 2, построенные по “точно” и приближенному УС для DY-потенциала, при малых температурах демонстрируют поведение, не соответствующее данным измерений — кривая 4, что связано с чрезмерно резким, хотя и качественно верным возрастанием плотности $\omega(\tau)$ при понижении температуры. Зависимость $\omega(\tau)$ изображена на фрагменте рис. 3. Близкое расположение кривых 1 и 2 означает, что приближенное DY-УС хорошо воспроизводит особенности, характерные для “точного” DY-УС. Следовательно, выбор главной части $\ln(f_1(t))$ подынтегральной функции при вычислении $I(n, \beta)$ сделан правильно, и можно предположить, что воображаемая кривая $C_p(T)$, которую можно было бы получить при наличии “точного” УС для DE-потенциала, будет близка к кривой 3, построенной по приближенному DE-УС и согласующейся с экспериментом существенно лучше, чем кривые 1, 2.

На рис. 4 изображены экспериментальная [19] и теоретические зависимости скорости звука от температуры при $P = 10$ МПа для аргона. При высоких температурах все три рассмотренных УС приводят к описанию данных измерений с погрешностями, почти не зависящими от температуры при $T = 300$ К — $\delta u_p(\text{DY}) \approx 5\%$, $\delta u_p(\text{DE}) \approx 15\%$. С понижением температуры для всех обсуждаемых УС расхождение с экспериментом увеличиваются, а УС-DE показывает наихудший результат. Погрешности в окрестности точки минимума функции $u_p(T)$ составляют $\delta u_p(\text{DY}) \approx 15\%$, $\delta u_p(\text{DE}) \approx 28\%$. В области низких температур все три УС дают увеличивающиеся с понижением температуры (и плотности) отклонения от экспериментальной кривой 4.

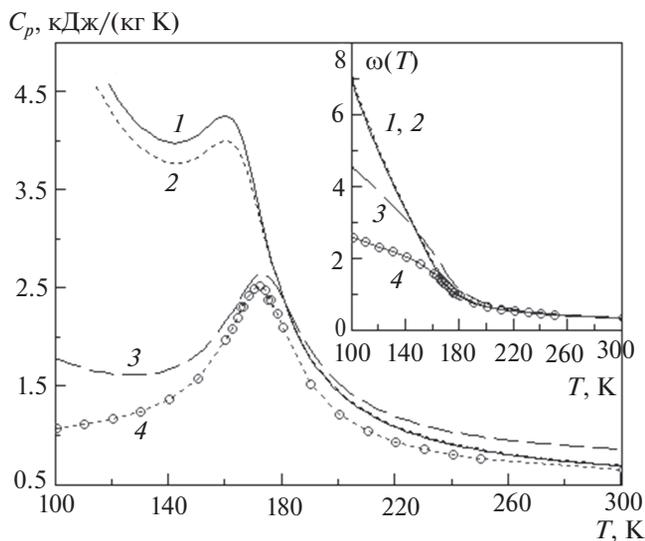


Рис. 3. Температурная зависимость $C_p(T)$ аргона при $P = 10$ МПа; расчет: 1 – “точное” ДУ-УС, 2 – приближенное ДУ-УС, 3 – приближенное ДЕ-УС; 4 – эксперимент [19].

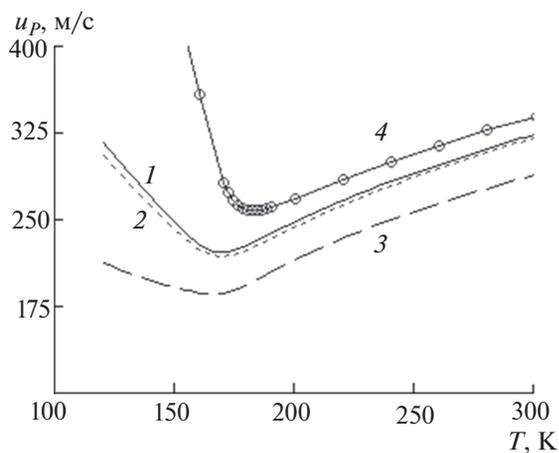


Рис. 4. Зависимость скорости звука $u_p(T)$ для аргона при $P = 10$ МПа: 1–4 – см. рис. 3.

Сравнение результатов расчетов коэффициента Джоуля–Томсона (18), представленных на рис. 5, с данными эксперимента [20] показывает, что $\alpha_p(T)$ является единственной среди рассмотренных величин, которая удовлетворительно описывается всеми УС. Погрешности в окрестностях точек максимумов кривых $\alpha_p(T)$ составляют $\delta\alpha_p(\text{DY}) \approx 18\%$ и $\delta\alpha_p(\text{DE}) \approx 11\%$.

На рис. 6 представлены результаты расчетов линий сосуществующих фаз и экспериментальная кривая [19]. Расчет газовой ветви кривой по ДУ-УС хорошо, по ДЕ-УС превосходно описывает реальную картину, но для жидкостной ветви УС приводят к значительным погрешностям, воз-

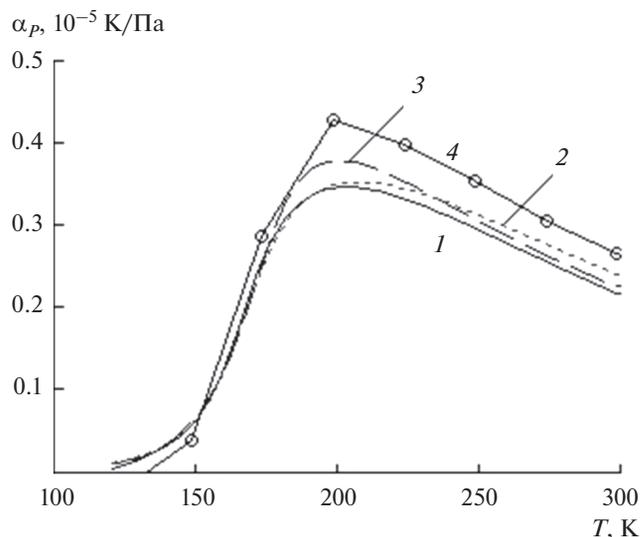


Рис. 5. Зависимость коэффициента Джоуля–Томсона $\alpha_p(T)$ для аргона при $P = 10$ МПа; расчет: 1 – “точное” ДУ-УС, 2 – приближенное ДУ-УС, 3 – приближенное ДЕ-УС; 4 – эксперимент [20].

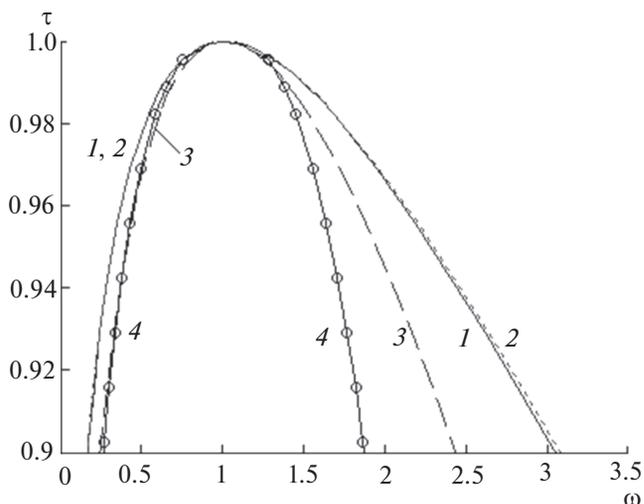


Рис. 6. Кривые сосуществующих фаз: 1–4 – см. рис. 3.

растающим с понижением температуры. Важно отметить, что для жидкой фазы “точное” и приближенное ДУ-УС воспроизводят весьма близкие друг к другу результаты, которые уступают по точности соответствующим данным, полученным по ДЕ-УС, но свидетельствуют о качестве приближенного ДУ-УС.

Серия расчетов, касающихся модели с ДУ-потенциалом, демонстрирует вполне удовлетворительное описание приближенным ДУ-УС результатов, полученных с помощью “точного” ДУ-УС, на что указывает взаимное расположение кривых 1 и 2 на рис. 3–6. Подобное сравнение для ДЕ-модели оказывается невозможным, поскольку точ-

ное ДЕ-УС не найдено. Однако возможна априорная оценка точности расчетов, выполненных по приближенному ДЕ-УС. Для такой оценки удобно использовать функцию $y(t)$, введенную после формулы (7), характеризующую работоспособность аппроксимации подынтегрального логарифма $Y(t) = \ln(1 + n\beta\tilde{v}(t))$ функцией $y_1(t) = \ln(f_1(t))$, необходимой при вычислении интеграла $I(n, \beta)$.

На рис. 2 приведены графики функции $y(t)$, содержащей параметр $x = n\beta w$, при значениях $x = 10$ и $x = 0.5$, которые соответствуют низким и высоким температурам, взятым в пределах исследованного интервала температур. Ход кривых 1, 2, построенных с учетом координат (δ, ϵ) оптимальных точек для каждой модели, полностью отвечает анализу поведения функции $y(t)$, проведенному выше для рассматриваемых моделей. Из рис. 2 и формулы (7) следует, что вклад $y(t)$ в $Y(t)$ для ДЕ-модели, по крайней мере, не больше, чем в случае ДУ-модели. Это означает, что приближенное равенство $Y(t) \approx \ln(f_1(t))$ для ДЕ-модели не должно быть менее точным, чем для ДУ-модели. Следовательно, приближенное ДЕ-УС предсказывает результаты, не уступающие по точности результатам расчетов по приближенному ДУ-УС относительно соответствующих “точных” данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Получение “точного” УС системы с ДЕ-потенциалом на основе интегрального представления свободной энергии F сопряжено с трудностями, связанными с вычислением соответствующего интеграла $I(n, \beta)$, и приводит к чрезвычайно громоздким соотношениям, неудобным для дальнейшего применения. Для упрощения задачи предлагается аппроксимация подынтегрального логарифма путем выделения главной части, удобной для интегрирования и сохраняющей свойства модельной системы.

2. Возможность использования аппроксимации, основанной на замене $\ln(1 + n\beta\tilde{v}(t))$ на $\ln(f_1(t))$ при вычислении $I(n, \beta)$, следует из неравенства $y(t) < 1$, доказанного для ДУ- и ДЕ-моделей. С целью иллюстрации эффективности такой замены привлекается ДУ-модель, для которой вычисления проведены по “точным” и приближенным формулам, передающим с хорошей точностью все особенности поведения модельной системы, возникающие при “точном” описании.

3. Поскольку для ДЕ-модели “точное” УС неизвестно, то прямой расчет погрешностей в этом случае невозможен. Поэтому выполнена оценка точности приближенного равенства $\ln(1 + n\beta\tilde{v}(t)) \approx \ln(f_1(t))$ для обеих моделей. С учетом представ-

лений относительно поведения функции $y(t)$, характеризующей точность приближенного равенства, и аналогии, проводимой между моделями, показано, что соотношения ДЕ-модели сравнимы по точности с подобными соотношениями ДУ-модели. Это означает, что приближенное ДЕ-УС воспроизводит результаты, близкие к тем, которые могли быть получены по “точному” ДЕ-УС.

4. Сопоставление выполненных здесь расчетов свойств моделей с данными экспериментов показывает, что ДЕ-УС демонстрирует физически разумные результаты, в отличие от ДУ-УС, которое приводит, в частности, к качественно неверной зависимости $C_p(T)$ при низких температурах. Поэтому ДЕ-УС, полученное в рамках формализма, основанного на выражении для свободной энергии F , представляется более пригодным для описания равновесных термодинамических свойств простой жидкости.

5. Недоступными для исследований на основе рассмотренных УС являются области низких температур и высоких давлений, где существенным оказывается влияние многочастичных сил. Общий недостаток моделей состоит в неправильном описании поведения изохорной теплоемкости $C_V(T)$.

6. Предложенный способ аппроксимации можно рекомендовать для нахождения УС систем с потенциалами взаимодействия, аналитическое исследование которых в рамках подхода Д.Н. Зубарева пока не представляется возможным.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору А.Ю. Захарову за полезные советы, ценные замечания и обсуждение результатов статьи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для доказательства неравенства

$$\frac{\ln(1 + xD)}{\ln(1 + xd)} > \frac{D}{d}, \quad (22)$$

в котором $0 < D < 1$, $0 < d < 1$, $D < d$, в области G_1 , $x > 0$ рассмотрим функцию

$$\varphi(v) = (1 + p)^v - (1 + pv), \quad (23)$$

где $0 \leq v \leq 1$, $p > 0$.

Дифференцируя функцию (23) дважды по v , имеем

$$\varphi''(v) = (1 + p)^v [\ln(1 + p)]^2 > 0.$$

Из данного неравенства следует, что кривая $\varphi(v)$ вогнута, а так как $\varphi(0) = \varphi(1) = 0$, то $\varphi(v) < 0$ при $0 < v < 1$, или, как следует из (23):

$$(1 + p)^v < (1 + pv). \quad (24)$$

Полагая в (24) $v = D/d$ и $p = xd$, приходим к неравенству

$$(1 + xd)^{D/d} < (1 + xD). \quad (25)$$

Логарифмируя (25), получим неравенство (22), из которого следует неравенство (9). В заключение следует отметить, что значения $\nu = 0$ ($D = 0$) и $\nu = 1$ ($d = 1$), используемые в доказательстве, отвечают верхней и нижней границам области G_1 , однако актуальные значения δ и ϵ содержатся внутри G_1 , где $D \in (0; 1)$ и $d \in (0; 1)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baxter R.J.* Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. London—N.Y.: Acad. Press, 1982.
2. *Kac M., Uhlenbeck G.E., Hemmer P.C.* On the van der Waals Theory of the Vapor-Liquid Equilibrium // *J. Math. Phys.* 1963. V. 4. P. 216.
3. *Lieb E.H., Fa Yuen Wu.* Two-dimensional Ferroelectric Models. Phase Transitions and Critical Phenomena. Exact Results / Ed. by C. Domb, M.S. Green. V. 1. London—N.Y.: Acad. Press, 1972. 520 p.
4. *Lin Y.-Z., Li Y.-G., Lu J.-F.* Study on Analytical Solutions and Their Simplification for One-component Multi-Yukawa Fluids, and Test by Monte Carlo Simulation // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. № 1. P. 63.
5. *Guerin H.* Analytical Equation of State for Double Yukawa and Hard Core Double Yukawa Fluids: Application to Simple and Colloidal Fluids // *Phys. A.* 2002. V. 304. P. 327.
6. *Khedr M.Bahaa, Osman S.M., Al Busaidi M.S.* New Equation of State for Double Yukawa Potential with Application to Lennard-Jones Fluids // *Phys. Chem. Liquids.* 2009. V. 47. № 3. P. 237.
7. *Касимов Н.С.* Метод решения линеаризованного уравнения Перкуса—Йефика для систем с обобщенным потенциалом Морса. Трехмерный случай // *УФЖ.* 1988. Т. 33. № 11. С. 1666.
8. *Касимов Н.С.* Аналитическое решение уравнения Перкуса—Йефика для разреженных систем с обобщенным потенциалом Морса // *УФЖ.* 1984. Т. 29. № 9. С. 1327.
9. *Heyes R., Rickayzen G.* The Stability of Many-body Systems // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 416101.
10. *Захаров А.Ю., Локтионов И.К.* Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // *ТМФ.* 1999. Т. 119. № 1. С. 167.
11. *Зубарев Д.Н.* Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // *ДАН СССР.* 1954. Т. 35. № 4. С. 757.
12. *Zakharov A.Yu.* Exact Calculation Method of the Partition Function for One-Component Classical Systems with Two-body Interactions // *Phys. Lett. A.* 1990. V. 147. № 7–8. P. 442.
13. *Локтионов И.К.* Термодинамические свойства однокомпонентных систем с парным двухпараметрическим потенциалами взаимодействия // *ТВТ.* 2011. Т. 49. № 4. С. 529.
14. *Локтионов И.К.* Применение двухпараметрических осциллирующих потенциалов взаимодействия для описания теплофизических свойств жидкостей // *ТВТ.* 2012. Т. 50. № 6. С. 760.
15. *Локтионов И.К.* Исследование равновесных теплофизических свойств простых жидкостей на основе четырехпараметрического осциллирующего потенциала взаимодействия // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 6. С. 402.
16. *Локтионов И.К.* Математическое моделирование термодинамических свойств жидкости на основе двойного потенциала Юкавы. Аналитические результаты // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 5. С. 677.
17. *Рюэль Д.* Статистическая механика. Строгие результаты / Под ред. Минлоса Р.А. Пер. с англ. Новикова И.Д., Герцика В.М. М.: Мир, 1971. С. 367.
18. *Vaus M., Tejero C.F.* Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions. Brussels—Madrid: Springer, 2008. 374 p.
19. *Stewart R.B., Jacobsen R.T.* Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989. V. 18. № 2. P. 639.
20. *Landolt-Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Aufl. 6. Bd. 2. Teil 4. Berlin—Heidelberg: Springer GmbH, 2013. S. 757.

УДК 536.632, 536.633

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $[x\text{H}_2\text{O} + (1 - x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей

© 2021 г. В. А. Мирская, Н. В. Ибавов*, Д. А. Назаревич

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

*E-mail: nabi79@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 08.05.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

На автоматизированной экспериментальной установке, созданной на основе высокотемпературного адиабатного калориметра-пьезометра, исследована температурная зависимость изохорной теплоемкости двойной расслаивающейся системы *n*-гептан–вода с содержанием воды $x = 0.355$ мол. долей в диапазоне плотностей 149.9–399.8 кг/м³ и температур 397.15–550.15 К, включая области фазовых переходов и критическую область. Определены критические параметры и параметры образования азеотропа системы.

DOI: 10.31857/S0040364421020083

ВВЕДЕНИЕ

Исследуемая бинарная смесь *n*-гептан + вода является сложной системой, состоящей из компонентов различной природы: полярного (вода) и неполярного *n*-гептана. Изучение таких систем интересно для развития теории растворов, а именно влияния примеси полярного компонента (воды) на свойства *n*-алкана. Изучение водоуглеродных систем актуально и с практической точки зрения. Как известно, углеводороды ряда *n*-алканов являются основными компонентами нефтей и газоконденсатного флюида. В условиях пластового залегания нефть неизбежно контактирует с водой, что оказывает влияние на закономерности изменения их теплофизических свойств.

В литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию термодинамических свойств системы *n*-алкан–вода. Большинство исследований были проведены в окрестности верхней критической линии с использованием методики оптической ячейки высокого давления и пьезометров постоянного объема [1–5]. Проведенный анализ литературных данных показал, что в публикациях практически отсутствуют данные о калорических исследованиях этих систем, кроме исследований, которые проводятся в Институте физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН [6–8].

Настоящая работа является продолжением экспериментального исследования ранее изученной системы *n*-гептан–вода составов $x = 0.0532$, $x = 0.147$ и $x = 0.295$ мол. долей воды [7–10] в сторону увеличения концентрации полярного компонента. В данной работе на основе эксперимента по измерению изохорной теплоемкости ис-

следована система $[x\text{H}_2\text{O} + (1 - x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$ для $x = 0.355$ мол. долей полярного компонента в широких диапазонах параметров состояния, в трехфазной, двухфазной и однофазной областях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения температурных зависимостей теплоемкости и давления по изохорам проведены на экспериментальной установке по измерению изохорной теплоемкости и *PVT*-свойств с использованием метода высокотемпературного адиабатного калориметра-пьезометра [11]. Методика экспериментального исследования подробно описана в работах [12, 13].

В данном исследовании в качестве измерительной ячейки был использован сферический калориметр, изготовленный из нержавеющей стали марки 1X18H9T.

Начальный объем калориметрического сосуда V_0 определялся калибровкой по деаэрированному бидистилляту воды по данным [14]. В условиях комнатной температуры $T_0 = 296.15$ К и атмосферного давления P_0 объем калориметра V_0 составил 423.57 ± 0.05 см³. Изменение объема калориметра вследствие термического и барического расширения V_{PT} учитывалось внесением соответствующих поправок:

$$\Delta V_T = V_0[1 + 3\alpha(T - T_0)], \quad (1)$$

$$\Delta V_P = V_0[1 + \beta(P - P_0)], \quad (2)$$

где $\alpha = (17 \times 10^{-6}) \pm 0.3$ К⁻¹ – коэффициент линейного расширения материала калориметра при

нормальной температуре. Поправка ΔV_p рассчитана по формуле Лава для тонкостенной сферы [15] ($\beta = 22.978 \times 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$). Таким образом, погрешность определения объема калориметра с учетом погрешностей в поправках ΔV_T и ΔV_p изменяется от 0.05% до 0.09% в интервале температур 300–650 К и давлений до 25 МПа. Исследуемую систему приготавливали на основе бидистиллята воды и *n*-гептана марки “эталонный” взвешиванием компонентов на аналитических весах с погрешностью 5×10^{-5} – 5×10^{-3} г. Значение плотности ρ вычислялось по отношению массы залитого образца к объему калориметра $\rho = m/V_{PT}$. Погрешность определения плотности с учетом поправок изменения объема калориметра вследствие термического и барического расширения не превышала 0.1%.

Приготовленная смесь помещалась в измерительную ячейку с помощью системы высокого вакуума. На погрешность определения состава смеси влияет несколько факторов, которые сводились к минимуму, насколько возможно. Во-первых, измерительная система имеет малый балластный объем (объем заливочного капилляра и вентиля $\approx 1.3 \text{ см}^3$) – менее 0.5% объема самого калориметра. Во-вторых, чтобы исключить ошибки в определении состава смеси при заливке, пикнометр с готовой смесью взвешивался до и после заливки. Оставшаяся после заливки часть смеси в пикнометре еще раз взвешивалась через 15 мин, т.е. после испарения гептана, таким образом определялось количество воды, оставшееся в пикнометре после заливки. В-третьих, была обеспечена точность взвешивания и калибровки калориметрического сосуда. С учетом всех перечисленных ошибок оценена погрешность определения состава смеси порядка ± 0.002 мол. долей.

Величина изохорной теплоемкости C_V исследуемого образца смеси рассчитывалась по соотношению

$$C_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} - Q_k \right), \quad (3)$$

где ΔQ – количество тепла, вводимое в калориметр; ΔT – изменение температуры; Q_k – тепловой эквивалент калориметра; m – количество образца смеси, соответствующее исследуемой изохоре. Тепловой эквивалент калориметра определялся экспериментально посредством веществ с хорошо изученными теплофизическими свойствами в интервале рабочих температур и давлений. В качестве градуировочных веществ применялись вода и *n*-гептан [14, 16], поскольку эти вещества подробно исследованы различными авторами. Для калориметра, используемого в данной работе, среднее значение теплового эквивалента в экспериментальной области температур составило 245 Дж/К. Погрешность определения Q_k в зависимости от области исследования не превышала 0.5–1.0%.

В результате анализа было установлено [16], что методика исследования и применяемая аппаратура позволяют с учетом погрешностей отнесения, поправок на нестрогую изохоричность и др. измерять теплоемкость C_V с погрешностью 1–3% в зависимости от области исследования. Температура измерялась малогабаритным платиновым термометром сопротивления ПТС-10 с погрешностью 0.01 К. Термометр периодически (раз в два года) калибровался в реперных точках. Для измерения давления использовался датчик давления Курант ДИ-В. Курант ДИ-В – цифровой, высокотемпературный (до 350°C), малогабаритный тензопреобразователь избыточного давления. Диапазон измеряемого давления составляет 0–20 МПа с погрешностью 0.15%.

Температурные зависимости теплоемкости и давления системы $[(1-x)\text{C}_7\text{H}_{16} + x\text{H}_2\text{O}]$ измерялись по семи изохорам в интервале плотностей 149.9–399.8 кг/м³ и температур в интервале 397.15–550.15 К.

В нормальных условиях смесь является бинарной расслаивающейся системой, состоящей из трех фаз: жидкость 1 – L1 (*n*-гептан), жидкость 2 – L2 (вода) и пар – V. Измерения по изохорам начинались из области трехфазного состояния L1L2V в сторону увеличения температуры.

Как было отмечено ранее [9], температурная зависимость изохорной теплоемкости системы *n*-гептан–вода характеризуется двумя скачками (рис. 1), которые соответствуют фазовым переходам жидкость–пар (LG) и жидкость–жидкость (LL): резким при фазовом переходе жидкость–пар и размытым в некотором температурном интервале ΔT при фазовом переходе жидкость–жидкость. На температурной зависимости давления $P = f(T)$ при повышении температуры наблюдаются изломы и изгибы (рис. 2а), которые соответствуют фазовым переходам жидкость–пар и жидкость–жидкость.

Непрерывная запись давления и температуры в калориметре во время эксперимента по измерению изохорной теплоемкости дает возможность воспроизводить зависимости производных давления $(\partial P/\partial T)_p$ от температуры, которые с хорошей точностью позволяют определять (T_s, P_s) -параметры фазовых переходов (рис. 2б–2г).

Таким образом, используемая методика и экспериментальная установка дают возможность определять параметры фазовых переходов (T_s, P_s) несколькими способами: по скачкам на температурной зависимости изохорной теплоемкости, по изломам и изгибам на температурной зависимости давления и по скачкам на температурной зависимости производной $(\partial P/\partial T)_p$. Анализ экспериментальных данных показал, что результаты применения этих трех способов находятся в хорошем согласии.

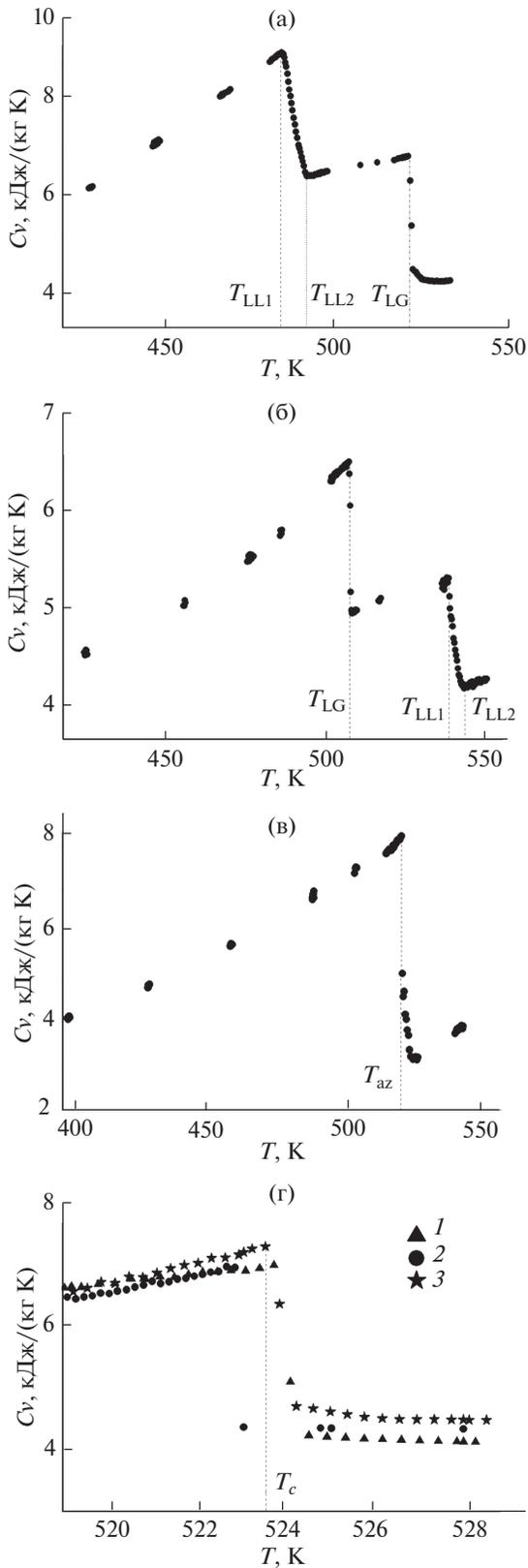


Рис. 1. Температурная зависимость изохорной теплоемкости системы $[xH_2O + (1-x)C_7H_{16}]$ по различным изоходам: (а) – 149.9; (б) – 399.8; (в) – 299.8; (г) 1 – 199.8, 2 – 179.8, 3 – 190.1 кг/м³.

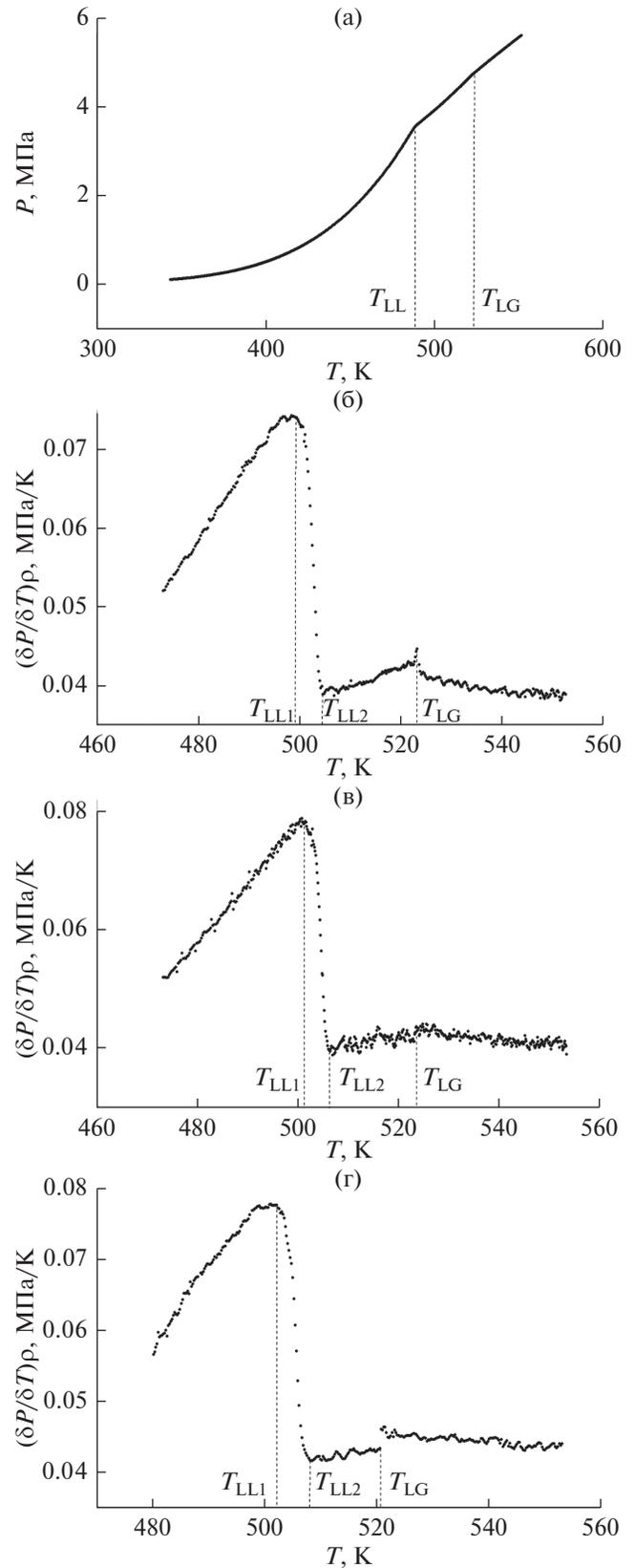


Рис. 2. Температурные зависимости: (а) – давления, $\rho = 149.9$ кг/м³; (б)–(г) – производной $(\partial P / \partial T)_\rho$ системы $[xH_2O + (1-x)C_7H_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей по различным изоходам: (б) – 179.8, (в) – 190.1, (г) – 199.7 кг/м³.

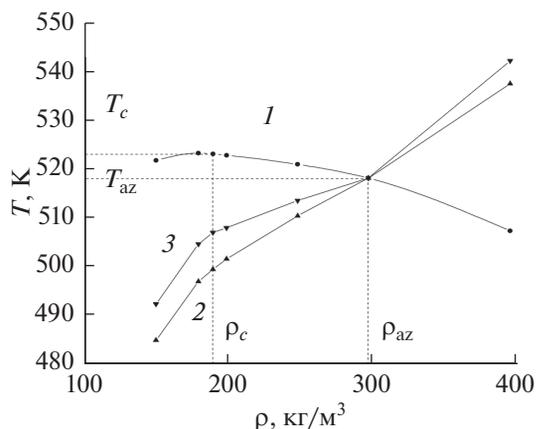


Рис. 3. Кривые фазового равновесия системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$: 1 – жидкость–газ, 2 – LL1, 3 – LL2.

По определенным описанными выше методами параметрам фазовых переходов (T_s, P_s) на рис. 3 построены линии фазовых равновесий $\rho = f(T)$ жидкость–жидкость (LL) и жидкость–пар (LG).

Для системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей обнаружена изохора $\rho = \rho_{az}$, на температурной зависимости изохорной теплоемкости которой наблюдается один скачок теплоемкости (рис. 1в), т.е. система переходит из трехфазного состояния сразу в однофазное (рис. 3), минуя двухфазную область. Это состояние соответствует состоянию азеотропа. Определены параметры ($\rho_{az}, T_{az}, P_{az}$) образования азеотропа (таблица). Такие же изохоры $\rho = \rho_{az}$ были обнаружены ранее для концентраций $x = 0.147$ и 0.295 мол. долей [9, 10] с параметрами, указанными в таблице. С увеличением концентрации полярного компонента в *n*-гептане плотность, соответствующая состоянию азеотропа ρ_{az} , смещается в сторону меньших значений, а температура T_{az} и давление P_{az} увеличиваются.

Для исследованной системы определены (T_c, P_c) критические параметры. В качестве критерия определения критических параметров системы принимались условия максимального значения величины изохорной теплоемкости в критической точке [17].

Как показано на рис. 4, максимум изохорной теплоемкости C_{vs} на пограничной кривой $C_{vs}(\rho_s)$

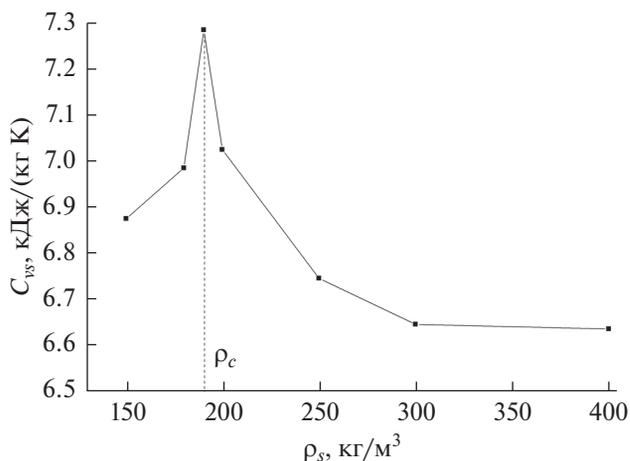


Рис. 4. Изохорная теплоемкость C_{vs} системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей на пограничной кривой со стороны двухфазной области.

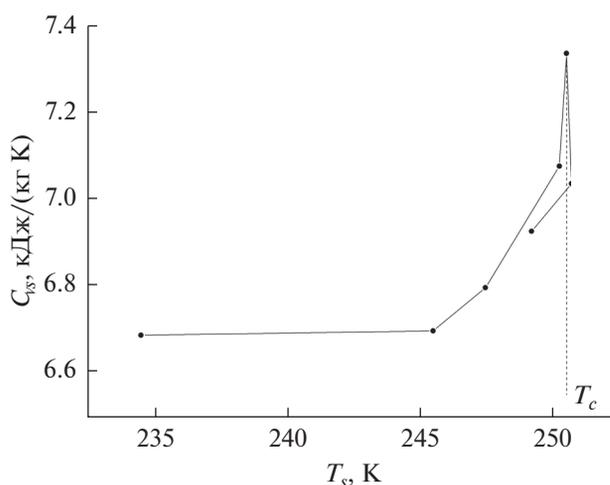


Рис. 5. Изохорная теплоемкость C_{vs} системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей на пограничной кривой как функция T_s .

приходится на критическую изохору ρ_c (рис. 1г), а максимум на кривой зависимости $C_{vs}(T_s)$ (рис. 5) – на критическую температуру T_c . Дополнительным критерием определения критической точки также является отсутствие излома в переходе жидкость–пар на температурной зависимости давления $P(T)$, и вследствие этого происходит об-

Значения параметров образования азеотропа и критических параметров системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$ для различных концентраций $x = \text{const}$

$x = 0.355$ мол. долей					$x = 0.147$ мол. долей			$x = 0.295$ мол. долей		
$\rho_{az}, \text{кг/м}^3$	$T_{az}, \text{К}$	$P_{az}, \text{МПа}$	$T_c, \text{К}$	$P_c, \text{МПа}$	$\rho_{az}, \text{кг/м}^3$	$T_{az}, \text{К}$	$P_{az}, \text{МПа}$	$\rho_{az}, \text{кг/м}^3$	$T_{az}, \text{К}$	$P_{az}, \text{МПа}$
299.8	518.62	6.16	523.64	5.44	464.2	485.65	3.30	361.1	515.50	5.81

нуление скачка производной $(\partial P/\partial T)_p$ в этом переходе на критической изохоре [18]. На рис. 2 изображена температурная зависимость $(\partial P/\partial T)_p$ по докритической изохоре $p < p_c$. Как видно, скачок производной в переходе LG отрицательный. На послекритической изохоре $p > p_c$ (рис. 2г) этот скачок меняет знак, и на критической изохоре ($p = p_c$, рис. 2в) скачок $(\partial P/\partial T)_p$ в переходе LG становится равным нулю. Значения критических параметров, полученных вышеописанными методами, отображены в таблице. Добавление 0.355 мол. долей воды в *n*-гептан приводит к снижению критической температуры *n*-гептана (540.15 К) на 16.5 К и росту критического давления *n*-гептана (2.78 МПа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные данные о температурной зависимости изохорной теплоемкости в широких интервалах температур и плотностей в трехфазном, двухфазном и однофазном состояниях. Показано, что в бинарной системе, состоящей из полярного компонента – воды и неполярного – *n*-гептана, при повышении температуры вдоль изохор происходят два фазовых перехода – жидкость–жидкость и жидкость–пар, которые сопровождаются двумя скачками теплоемкости. Характер фазовых переходов и их очерченность различаются в зависимости от плотности исследуемой смеси.

Определены параметры образования состояния азеотропа (p_{az} , T_{az} , P_{az}) и влияние концентрации полярного компонента в смеси на изменения значений этих параметров. Показано, что увеличение концентрации полярного компонента в системе *n*-гептан–вода приводит к увеличению температуры и давления образования состояния азеотропа.

С использованием свойства максимума теплоемкости на критической изохоре и особенностей на температурных зависимостях производной $(\partial P/\partial T)_p$, описанных выше, определены критические параметры (T_c , P_c) системы *n*-гептан–вода с концентрацией $x = 0.355$ мол. долей воды. Добавление $x = 0.355$ мол. долей воды в *n*-гептан приводит к снижению критической температуры и росту критического давления *n*-гептана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Loos Th.W., Penders W.G., Lichtenthaler R.N.* Phase Equilibria and Critical Phenomena in Fluid (*n*-Hexane + Water) at High Pressures and Temperatures // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. V. 14. P. 83.
2. *Yiling T., Michelberger Th., Franck E.U.* High-pressure Phase Equilibria and Critical Curves of (Water + *n*-Butane) and (Water + *n*-Hexane) at Temperatures to 700 K and Pressures to 300 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 1991. V. 23. P. 105.
3. *Brunner E.* Fluid Mixtures at High Pressures IX. Phase Separation and Critical Phenomena in 23 (*n*-Alkane + Water) Mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* 1990. V. 22. P. 335.
4. *Расулов С.М., Оракова С.М., Абдулагатов И.М.* Термодинамические и структурные свойства смеси *n*-гексан–вода вблизи критической точки чистого растворителя // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 4. С. 524.
5. *Расулов С.М., Оракова С.М., Исаев И.А.* Термические свойства и фазовые диаграммы водно-углеводородных систем // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 2. С. 223.
6. *Bezgomonova E.I., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V.* Experimental Study of the One, Two, and Three-phase Isochoric Heat Capacities of *n*-Hexane + Water Mixtures near the Lower Critical Line. Part I. Experimental Result // *J. Mol. Liquids.* 2012. V. 175. P. 121.
7. *Mirskaya V.A., Nazarevich D.A.* Definition of Parameters Phase Equilibria and Identification of Phases of System Hydrocarbon Water on the Basis of Calorimetric Measurements // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 92. P. 701.
8. *Мирская В.А., Ибавов Н.В., Назаревич Д.А.* Изохорная теплоемкость и фазовые равновесия бинарной системы *n*-алкан–вода // *Вестн. Казанск. технол. ун-та.* 2014. Т. 17. № 24. С. 80.
9. *Мирская В.А., Ибавов Н.В., Назаревич Д.А.* Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости бинарной системы *n*-гептан–вода // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 5. С. 692.
10. *Mirskaya V.A., Ibaov N.V., Nazarevich D.A.* Phase Transitions in Binary System of *n*-Heptane + Water // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. P. 1109.
11. *Степанов Г.В., Полихрониди Н.Г., Мирская В.А.* Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов. Методика ГСССД. Зарегистрирована ВНИЦ СМВ. № ГСССД МЭ 115-03, 2003. 87 с.
12. *Мирская В.А., Назаревич Д.А., Ибавов Н.В.* Автоматизированная экспериментальная установка для исследования комплекса теплофизических свойств жидкостей и газов // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 2. С. 237.
13. *Mirskaya V.A., Nazarevich D.A., Ibaov N.V.* Method of Pressure Measurement Using an Experimental Setup for Investigating a Collection of Thermophysical Properties of Liquids and Gases // *Measurement Techniques.* 2017. V. 60. № 9. P. 906.
14. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Спр. М.: МЭИ, 1998. С. 168.
15. *Love A.E.H.* Mathematical Theory of Elasticity. London, 1927. P. 600.
16. *Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А.* Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1981. С. 254.
17. *Амирханов Х.И., Полихрониди Н.Г., Алибеков Б.Г., Батырова Р.Г.* Об одном методе определения критических параметров вещества // *Теплоэнергетика.* 1972. № 1. С. 61.
18. *Воронов В.П., Городетский В.В.* Прямая экспериментальная проверка гипотезы изоморфизма критических явлений // *Письма в ЖЭТФ.* 2000. Т. 72. Вып. 10. С. 740.

УДК 544.032.2:546.26

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРИТОВ C_{60} И C_{70} © 2021 г. Р. М. Никонова^{1, *}, В. И. Ладьянов¹, С. Ш. Рехвишвили², А. В. Псху²¹Научный центр металлургической физики и материаловедения УдмФИЦ УрО РАН,
г. Ижевск, Россия²Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,
г. Нальчик, Россия

*E-mail: rozamuz@udman.ru

Поступила в редакцию 29.03.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и УФ-спектроскопии исследованы термические свойства фуллеренов и фуллеритов C_{60} и C_{70} . Показано, что фуллерит C_{70} более стабилен по сравнению с C_{60} (на $\sim 150^\circ\text{C}$), что обусловлено различной геометрией фуллеренов и более сильным межмолекулярным взаимодействием. Полученным экспериментальным результатам дана качественная и количественная интерпретация, основанная на вычислении энергии взаимодействия между двумя молекулами фуллерена.

DOI: 10.31857/S0040364421020101

ВВЕДЕНИЕ

Всесторонние исследования теплофизических свойств фуллеритов начались с момента создания полупромышленных установок их получения [1–3]. Данные о предельных температурах, при которых фуллериты сохраняют свою структуру, носят как фундаментальный, так и прикладной характер. С практической точки зрения эти исследования являются основополагающими при разработке технологий применения фуллеритсодержащих материалов, в частности нанокремнистого модифицирования металлических сплавов (при введении в жидкую фазу как самих фуллеритов, так и возможно более термически стабильных фуллеренсодержащих модификаторов), использования фуллеренсодержащих порошковых композитов и других новых перспективных конструкционных материалов.

Термическая стабильность фуллеритов зависит от ряда факторов [4–11]. В частности, это их возгонка в условиях вакуума, окисление фуллеренов при нагреве на воздухе, фотоиндуцированное окисление уже при комнатной температуре и др. Известно, что фуллерит как конденсированная фаза является молекулярным кристаллом, который образуется за счет сил Ван-дер-Ваальса. Из-за высокой степени возгонки вследствие низкой энтальпии сублимации фуллеритов C_{60} и C_{70} (соответственно 183.7 кДж/моль и 200.3 кДж/моль при температуре 298.15 К [3]) по сравнению с графитом (717 кДж/моль при 298.15 К) фуллериты начинают разрушаться уже при температурах более 250–400°C. При нагревании фуллериты легко переходят в газовую фазу, при этом сама поляя

молекула фуллерена, образованная прочными C–C и C=C ковалентными связями, является устойчивой и не распадается на атомы [12–14].

Термодеструкция молекул фуллеренов при нагреве в окислительной атмосфере (воздух, низкий вакуум) может наблюдаться уже при температурах от 250°C [15]. Фуллерит как хороший адсорбент легко заполняется различными газами, прежде всего кислородом. Образование оксидов $C_{60}O$, $C_{60}O_2$, $C_{70}O$ и др. при взаимодействии атомов кислорода и углерода приводит к деформации углеродного каркаса молекул фуллеренов и последующему его разрушению. В защитной атмосфере фуллериты C_{60} в конденсированном состоянии, согласно различным экспериментальным данным, являются устойчивыми до 400–1100°C [3–11]. Значительные расхождения литературных данных обусловлены главным образом способом их получения, использованием различных методических подходов: прямых дифракционных и косвенных структурно-чувствительных. Специфика некоторых методов анализа подразумевает непрерывный нагрев фуллеритов, или же анализ проводится после нагрева образцов при комнатной температуре после их охлаждения.

Большинство опубликованных работ посвящено исследованию влияния высокой температуры на структуру фуллерита C_{60} . Из их анализа можно сделать вывод о том, что при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ начинается происходить деформация отдельных молекул. Здесь основной причиной являются примеси, которые вступают в химические реакции с атомами углерода. Поэтому среда, в ко-

торой проводится нагрев фуллеритов, имеет принципиально важное значение. Как правило, в экспериментах используется динамический вакуум или инертная среда (Ar, He).

Экспериментальных данных по фуллериту C_{70} существенно меньше. Сравнительные исследования термических изменений структуры фуллеритов C_{60} и C_{70} , выполненные в одинаковых экспериментальных условиях, вообще отсутствуют. Молекула C_{70} , имеющая форму вытянутого эллипсоида, отличается от молекулы C_{60} дополнительным кольцом из 10 атомов углерода в экваториальной части. Это приводит к уменьшению кривизны поверхности молекулы C_{70} , и, как следствие, наблюдается более существенная делокализация двойных связей. На концах молекулы C_{70} (в “полюсных чашках”) распределение двойных и одинарных связей и их длины аналогичны молекуле C_{60} . Согласно квантово-механическим расчетам, в C_{60} все 30 двойных связей $C=C$ активны, у молекулы C_{70} только 10 наиболее активных $C=C$ связей — по 5 на каждой из “полюсных чашек” [7]. По данным [16], дополнительное кольцо из атомов углерода в молекуле C_{70} содержит атомы с максимальной химической активностью, что объясняется наличием неспаренных электронов.

В связи с общей актуальностью всех перечисленных выше вопросов целью настоящей работы являлось экспериментальное и теоретическое изучение термической стабильности фуллеритов C_{60} и C_{70} . Очень важным является то, что экспериментальные исследования всех образцов в работе проводились в одинаковых условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались фуллериты C_{60} (99.5%) и C_{70} (>98%), которые были получены в Институте органической химии (г. Нижний Новгород, “Фуллерен-центр”). Методом термогравиметрии проведена оценка остаточного толуола в C_{70} , содержание которого составило менее 1%. Образцы массой 120 мг таблетировались при давлении $P = 400$ МПа, диаметр и высота таблеток — 8 и 5 мм соответственно. Отжиг образцов проводился в интервале температур от 500 до 1050°C в течение 30 мин в закрытых графитовых тиглях (среда CO или CO_2 в зависимости от температуры, для простоты далее по тексту CO). Точность поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ C$. Длительность отжига определяет общее количество испарившихся фуллеренов, но не влияет на интенсивность процесса испарения, которая зависит только от температуры. Поэтому в экспериментах была выбрана одна оптимальная длительность отжига для обоих типов образцов. Сравнимые фуллериты C_{60} и C_{70} для минимизации

погрешностей устанавливались в печь при определенной температуре одновременно.

Часть экспериментов была выполнена на дополнительно пересублимированных образцах. В этом случае исходные образцы с целью их очистки от примесей возгонялись в кварцевых трубках в вакууме, длина трубок — 28 см. Возгонка фуллеренов проходила на холодный конец трубки при разности температур на концах $\Delta T = 40\text{--}900^\circ C$. После их пересублимации образцы-таблетки отжигались описанным выше способом. После возгонки остаточный толуол в образцах не обнаруживался.

Термическая стабильность фуллеритов изучалась при комнатной температуре на образцах после нагрева (в остатке) и без учета возможного испарения фуллереновых молекул в процессе этого нагрева. Рентгеноструктурные исследования проводились с применением дифрактометра ДРОН-6 (CuK_α -излучение) до и после отжига образцов. Устойчивость структуры молекул фуллеренов к температурным воздействиям определялась по данным УФ-спектроскопии и качественному химическому анализу по интенсивности окрашивания растворов фуллеренов в толуоле (рис. 1). С помощью абсорбционной спектрофотометрии проводилась количественная оценка стабильности молекул фуллеренов по методике [17] с использованием спектрофотометра Lambda 650. Имела место хорошая повторяемость экспериментов. Погрешность количественного анализа массовой доли фуллеренов n составила менее 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы сравниваемых фуллеритов C_{60} и C_{70} в исходном состоянии и после их отжига при температурах 800, 900, 950 и 1000°C. В исходном состоянии фуллерит C_{60} характеризуется ГЦК-структурой. Фуллерит C_{70} — это смесь ГЦК-, ГПУ-структур, а также толуолсодержащих кристаллосольватов $C_{70}\text{--}(C_6H_5CH_3)_n$. Наличие последнего обусловлено присутствием остаточного толуола. Исследования показали, что отжиг образцов C_{70} приводит к инконгруэнтному плавлению $C_{70}\text{--}(C_6H_5CH_3)_n$ и уменьшению количества ГПУ-фазы; после отжига при температуре 400°C фуллериты C_{70} представляют собой ГЦК-фазу.

С ростом температуры отжига наблюдается разупорядочение кристаллической структуры фуллеритов C_{60} и C_{70} . Увеличение температуры отжига как для C_{60} , так и для C_{70} приводит к росту рентгеноаморфной составляющей дифрактограмм. При этом видно, что фуллерит C_{70} более стабилен, чем фуллерит C_{60} . После отжига при 900–1000°C на дифрактограммах фуллерита C_{60} наблюдается только рентгеноаморфное гало, то-

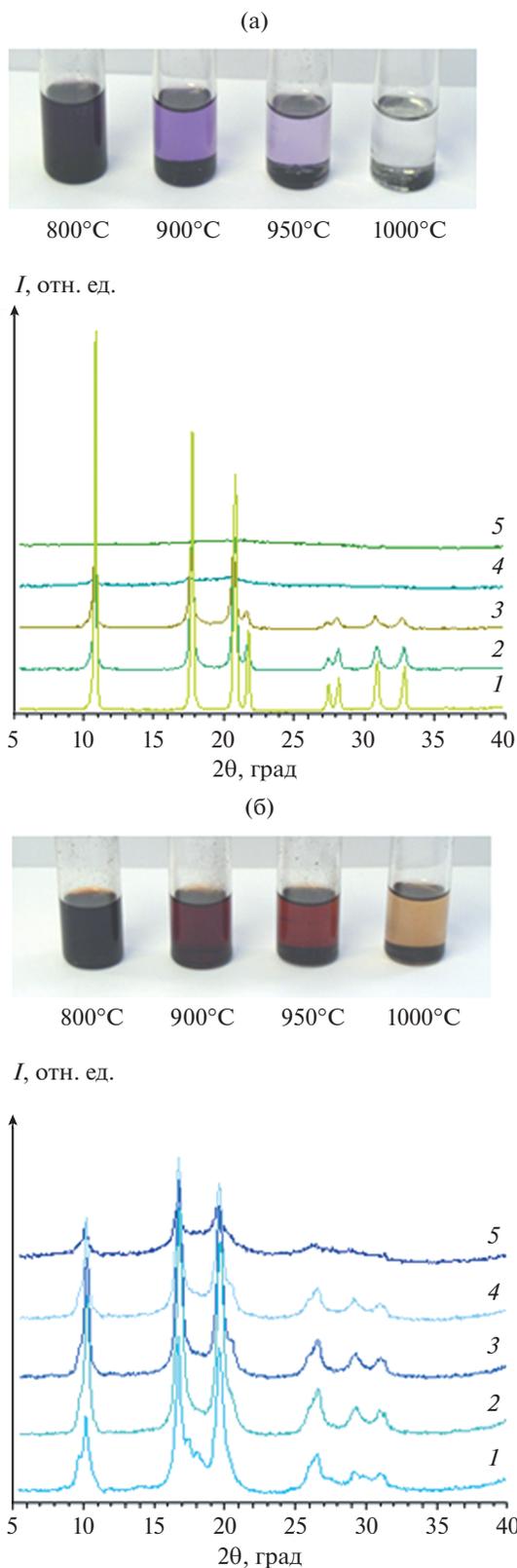


Рис. 1. Влияние температуры отжига на изменение структуры фуллеритов C_{60} (а) и C_{70} (б): 1 – исходное состояние, 2 – отжиг при $800^{\circ}C$, 3 – $900^{\circ}C$, 4 – $950^{\circ}C$, 5 – $1000^{\circ}C$; ГЦК-структура, $a = 14.16 \text{ \AA}$ (а), 14.99 \AA (б).

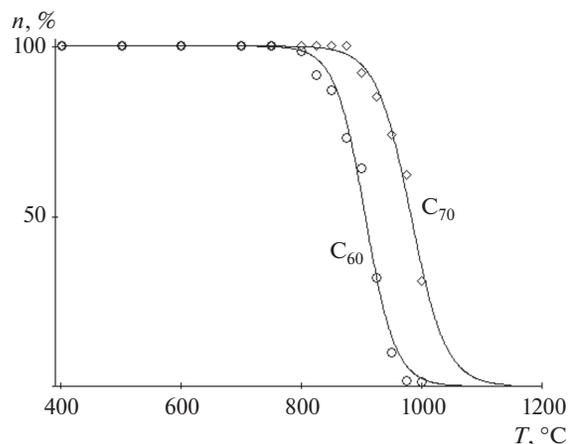


Рис. 2. Изменение массовой доли фуллеренов после отжига при различных температурах в течение 30 мин.

гда как для C_{70} еще видны отражения от основных кристаллических плоскостей.

Разрушение кристаллической структуры фуллерита при высоких температурах сопровождается изменением молекулярного состояния. На рис. 1 показаны фотографии растворов фуллеренов в толуоле, которые были приготовлены после отжига при различных температурах. Можно видеть, что интенсивность окрашивания растворов C_{70} более ярко выражена. По растворам фуллеренов в толуоле методом УФ-спектрофотометрии проведена количественная оценка массовой доли фуллеренов C_{60} и C_{70} после отжига. Результаты представлены на рис. 2. Кривые на этом рисунке соответствуют аппроксимирующей функции

$$n(T) = 50 \left[1 + \text{th} \left(\frac{T_1 - T}{T_2} \right) \right],$$

где эмпирические параметры T_1 , T_2 характеризуют термическое разрушение образцов и вычисляются методом наименьших квадратов.

Разрушение фуллеренов происходит в узком температурном интервале (рис. 2), критическая температура которого зависит от типа фуллеренов. В целом сравниваемые образцы имели различные критические температуры T_c разрушения: в среднем $900^{\circ}C$ для C_{60} и $975^{\circ}C$ для C_{70} . После дополнительной пересублимации сравниваемых фуллеритов, т.е. после их эффективной очистки от примесей, значение критической температуры для C_{60} не изменяется, тогда как для C_{70} наблюдается увеличение T_c вплоть до $1050^{\circ}C$. Таким образом, фуллерит C_{70} при одинаковых условиях не менее чем на $150^{\circ}C$ термически стабильнее C_{60} . Здесь важно заметить, что даже при более высокой чистоте фуллерита C_{60} его термическая стабильность оказывается ниже по сравнению с C_{70} .

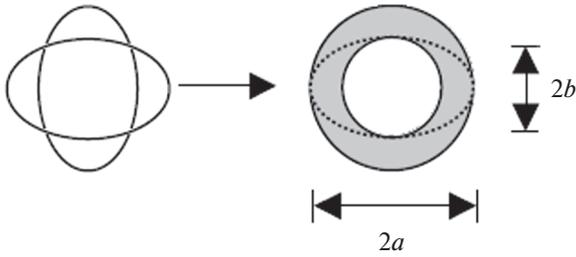


Рис. 3. Модель свободно вращающейся молекулы C_{70} .

При низких температурах молекулы C_{60} и C_{70} в твердой фазе совершают либрационные колебания и одноосное вращение. По мере увеличения температуры возникает квазисвободное вращение фуллеренов, а также резко возрастают частота и амплитуда внутримолекулярных колебаний атомов углерода [18–20]. Дальнейшее увеличение температуры приводит сначала к разрыву отдельных межмолекулярных связей в кристалле, а затем к разрушению самих молекул фуллерена. Поэтому в данных экспериментах массовая доля уцелевших после отжига фуллеренов, как и спектры на рис. 1, служит показателем термической устойчивости фуллерита.

Объяснить разницу в термической стабильности фуллеритов C_{60} и C_{70} можно, если рассчитать равновесную энергию связи между двумя отдельными молекулами. Для этих целей можно использовать подход [21], в рамках которого потенциальная энергия взаимодействия двух одинаковых полых сферических молекул дается формулой

$$U(s) = -\alpha \left[\frac{1}{s(s-1)^3} + \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4} \right] + \beta \left[\frac{1}{s(s-1)^9} + \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}} \right], \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{N^2 D}{6} \left(\frac{r_0}{2R} \right)^6, \quad \beta = \frac{N^2 D}{90} \left(\frac{r_0}{2R} \right)^{12}, \quad s = \frac{z}{2R},$$

где N – число атомов в молекуле, R – радиус молекулы, D и r_0 – параметры потенциала Леннард-Джонса. Радиус молекулы C_{60} составляет $R(C_{60}) = 0.357$ нм [1, 2]; молекулу C_{70} можно с хорошей точностью представить в виде вытянутого эллипсоида вращения с параметрами $a = 0.4$ нм и $b = 0.359$ нм [22].

Чтобы применить формулу (1) для расчета потенциальной энергии взаимодействия двух фуллеренов C_{70} , требуется определить средний радиус этой молекулы. В приближении свободного вращения (рис. 3) молекула представляется в виде сферической оболочки, внутри которой атомы углерода распределены с плотностью:

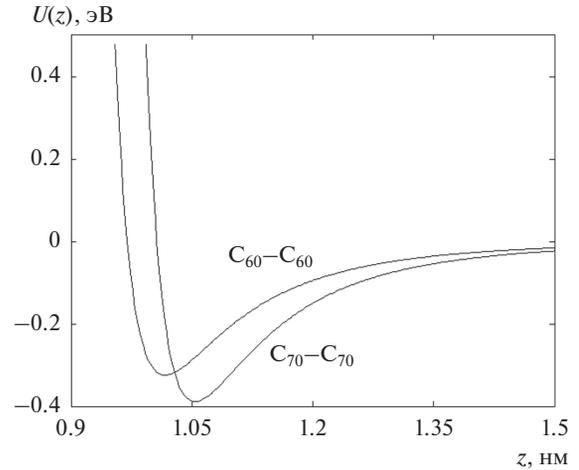


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между молекулами фуллеренов от расстояния.

$$f(r) = \sqrt{\frac{a^2 - r^2}{a^2 - b^2}}, \quad (2)$$

где $r \in [b, a]$ – радиальная переменная. Средний радиус молекулы C_{70} с учетом (2) вычисляется по формуле

$$R(C_{70}) = \frac{\int_b^a f(r) r dr}{\int_b^a f(r) dr}. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3) и выполняя интегрирование, находим

$$R(C_{70}) = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{(a^2 - b^2)^3}}{a^2 \left[\pi - 2 \arcsin \left(\frac{b}{a} \right) \right] - 2b \sqrt{a^2 - b^2}}. \quad (4)$$

Расчет по формуле (4) с учетом значений параметров a и b дает для среднего радиуса $R(C_{70}) = 0.375$ нм. Отметим, что в [23] без пояснений приводится достаточно близкое значение среднего радиуса $R(C_{70}) = 0.38$ нм.

На рис. 4 в сравнении показаны зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами фуллеренов. Расстояние z отсчитывается от центров молекул. Параметры потенциала Леннард-Джонса для взаимодействия атомов углерода имеют следующие значения [24]: $D = 3.202$ мэВ и $r_0 = 0.3985$ нм. Равновесные параметры взаимодействия находились численно из системы уравнений

$$\left(\frac{dU(z)}{dz} \right)_{z=z_0} = 0, \quad U_0 = U(z_0). \quad (5)$$

Теплота сублимации фуллерита при $T = 0$ К равна [25]

Параметры взаимодействия фуллеренов

Система	U , эВ	z , нм	L , кДж/моль	T_c , °С (эксперимент)
$C_{60}-C_{60}$	0.324	1.016	187.5	900
$C_{70}-C_{70}$	0.388	1.051	224.6	1050

$$L = \frac{1}{2} k_n U_0 N_A, \quad (6)$$

где $k_n = 12$ – координационное число для ГКЦ-структуры, N_A – число Авогадро. Вычисленные значения параметров по (1), (5) и (6) приведены в таблице.

Рассчитанные значения теплот сублимации по порядку величины согласуются с данными из [3, 26] при $T = 298.15$ К. Отношения найденных в настоящей работе энергий связи и экспериментальных критических температур для фуллеренов C_{70} и C_{60} совпадают с точностью до первого знака после запятой

$$\frac{U_0(C_{70})}{U_0(C_{60})} \approx \frac{T_c(C_{70})}{T_c(C_{60})} \approx 1.2.$$

Как известно, при одной и той же температуре $p(C_{70}) < p(C_{60})$, где p – давление насыщенного пара [3]. Полученные выше теоретические оценки позволяют естественным образом объяснить различие давлений насыщенного пара более сильным взаимодействием молекул C_{70} в конденсированной фазе по сравнению с молекулами C_{60} .

Таким образом, обнаруживаемая экспериментально более высокая термическая стабильность фуллерита C_{70} по сравнению с фуллеритом C_{60} однозначно объясняется более сильным межмолекулярным взаимодействием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования устойчивости фуллеритов C_{60} и C_{70} к высокотемпературному нагреву. Установлено, что разрушение образцов C_{60} и C_{70} происходит соответственно в интервалах температур 850–975°С и 950–1050°С (среда СО).

Стабильность фуллеритов определяется содержанием в них примесей кислорода и молекул растворителя. Уменьшение количества этих примесей за счет умеренного отжига способствует увеличению стабильности. Показано, что фуллерит C_{70} в одинаковых экспериментальных условиях более устойчив (на ~150°С), чем фуллерит C_{60} . Согласно расчетам энергии связи, между двумя отдельными молекулами фуллерена C_{60} и C_{70} обнаруживаемая экспериментально более высокая термическая стабильность фуллерита C_{70} по сравнению с фуллеритом C_{60} обусловлена более сильным межмолекулярным взаимодействием.

Работа выполнена в рамках НИР № гос. регистрации АААА-А17-117022250039-4.

Авторы выражают благодарность В.В. Аксеновой за получение данных методом УФ-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
2. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
3. *Дикий В.В., Кабо Г.Я.* Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.
4. *Leifer S.D., Goodwin D.G., Anderson M.S., Anderson J.R.* Thermal Decomposition of a Fullerene Mix // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 15. P. 9973.
5. *Mochida I., Egashira M., Koura H., Dakeshita K., Yoon S.-H., Korai Y.* Carbonization of C_{60} and C_{70} Fullerenes to Fullerene Soot // Carbon. 1994. V. 33. № 8. P. 1186.
6. *Mochida I., Egashira M., Korai Y., Yokogawa K.* Structural Changes of Fullerene by Heat-treatment up to Graphitization Temperature // Carbon. 1997. V. 35. № 12. P. 1707.
7. *Eklund P.S., Rao A.M., Zhou P., Wang Y.* Photochemical Transformation of C_{60} and C_{70} Films // Thin Solid Films. 1995. V. 257. P. 185.
8. *Vogel W.* High-temperature Structure of C_{60} // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. P. 295.
9. *Cuesta A., Jamond M., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* Thermal Behavior of Fullerenes in Different Gas Atmospheres // Carbon. 1996. V. 34. № 10. P. 1239.
10. *Stetzer M.R., Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R.* Thermal Stability of Solid C_{60} // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 1. P. 127.
11. *Skokan E.V., Arkhangelskii I.V., Izotov D.E., Chelovskaya N.V., Nikulin M.M., Velikodnyi Yu.A.* Stability of Hexagonal Modification of Fullerite C_{60} // Carbon. 2005. V. 43. № 4. P. 803.
12. *Zhang B.L., Wang C.Z., Chan C.T., Ho K.M.* Thermal Disintegration of Carbon Fullerenes // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 11381.
13. *Sommer T., Kruse T., Roth P.J.* Thermal Stability of Fullerenes: A Shock Tube Study on the Pyrolysis of C_{60} and C_{70} // Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. № 21. P. 4955.
14. *Бородин В.И., Трухачева В.А.* Термическая устойчивость фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 14. С. 53.
15. *McKee D.W.* The Thermal Stability of Fullerene in Air // Carbon. 1991. V. 29. № 7. P. 1057.
16. *Шека Е.Ф.* “Химический портрет” молекул фуллеренов // Журн. структ. химии. 2006. Т. 47. № 4. С. 613.
17. *Cicek B., Kenar A., Nazir H.* Simultaneous Determination of C_{60} and C_{70} Fullerenes by a Spectrophotometric Method // Full. Sci. Technol. 2001. V. 9. № 1. P. 103.

18. *Рехвиашвили С.Ш.* Модель термодинамических свойств фуллерита // ФТТ. 2013. Т. 55. № 7. С. 1422.
19. *Рехвиашвили С.Ш.* Уравнение состояния фуллерита C_{60} // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 816.
20. *Рехвиашвили С.Ш.* Термодинамические свойства фуллерита C_{70} // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 16. С. 38.
21. *Girifalco L.A.* Molecular Properties of C_{60} in the Gas and Solid Phases // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 858.
22. *Глухова О.Е., Жбанов А.И.* Равновесное состояние нанокластеров C_{60} , C_{70} , C_{72} и локальные дефекты молекулярного остова // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 180.
23. *Kniaz K., Girifalco L.A., Fischer J.E.* Application of a Spherically Averaged Potential to Solid C_{70} in the Disordered Phase // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 45. P. 16804.
24. *Palucha S., Gburski Z., Biesiada J.* A Molecular Dynamics Study of Fullerene-carbon Monoxide Mixture // J. Mol. Struct. 2004. V. 704. № 1–3. P. 269.
25. *Магомедов М.Н.* О межфуллеренном взаимодействии и свойствах фуллеритов // ТВТ. 2005. Т. 43. № 3. С. 385.
26. *Martinez-Herrera M., Campos M., Torres L.A., Rojas A.* Enthalpies of Sublimation of Fullerenes by Thermogravimetry // Thermochim. Acta. 2015. V. 622. P. 72.

УДК 534.222.2

ИМПУЛЬСНОЕ СЖАТИЕ И РАСТЯЖЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2021 г. А. В. Уткин^{1, *}, В. М. Мочалова¹, В. В. Якушев¹, В. Е. Рыкова¹,
М. Ю. Шакула^{1, 2}, А. В. Острик¹, В. В. Ким¹, И. В. Ломоносов¹

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

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

*E-mail: utkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 06.12.2019 г.

После доработки 13.11.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

С использованием лазерного интерферометра VISAR проведены исследования ударной сжимаемости и откольной прочности композитов, армированных углеродными волокнами и стекловолокном. Показано, что в обоих композитах формируется двухволновая конфигурация при распространении ударной волны вдоль волокон. В стеклопластике двухволновая конфигурация наблюдается до давления ударного сжатия 18 ГПа, тогда как в углепластике она зарегистрирована во всем исследованном диапазоне — до 33 ГПа. Определены ударные адиабаты и откольная прочность композитов при различной ориентации волокон.

DOI: 10.31857/S0040364421020137

ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе волокнистых материалов широко применяются в различных областях науки и техники, что связано с их высокой прочностью, жесткостью и низкой плотностью. Для прогнозирования поведения этих материалов необходимы корректные физические модели, основанные на экспериментальных данных. Неоспоримым преимуществом в этом отношении обладают ударно-волновые методы исследования, позволяющие реализовать одномерное деформирование материалов, которое строго анализируется в рамках фундаментальных законов сохранения. Наибольшее количество публикаций посвящено изучению ударно-волновых свойств композитов на основе углеродных волокон в эпоксидной матрице [1–5]. Авторами [1] показано, что в области низких давлений (менее 10 ГПа) при распространении импульса сжатия поперек волокон формируется одиночная ударная волна, тогда как при движении вдоль волокон наблюдается двухволновая конфигурация. Аналогичный результат получен в работе [2] при регистрации профилей напряжения в однонаправленном композите. Авторами [3–5] зарегистрирована особенность на ударной адиабате композитов, армированных углеродными волокнами, в окрестности 25 ГПа, что, по их мнению, связано с химическим разложением композита при ударном сжатии.

В работе [6] методом манганиновых датчиков давления измерена ударная сжимаемость и скорость звука в композитах на основе стеклянных волокон в интервале давлений до 22 ГПа. Иссле-

дования ударного сжатия и последующей изотропической разгрузки композитов на основе арамидных волокон проведены в [7–10]. Авторами [7] предложен замкнутый подход к построению уравнения состояния арамидного материала до давления 11.3 ГПа с использованием комбинированной экспериментальной и численной методологии. Ударная адиабата аналогичного композита получена в [8] посредством регистрации волновых процессов датчиками давления на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) до 8.2 ГПа. В [9] экспериментальное исследование ударно-волновой сжимаемости армированного арамидным волокном эпоксидного композита при различной ориентации волокон выполнено с помощью интерферометра VISAR при давлениях ударного сжатия до 35 ГПа. Авторами [10] экспериментально исследована ударная сжимаемость органоэластика на основе арамидных волокон в диапазоне давлений 2–29 ГПа и показано, в частности, выполнение соотношения аддитивности для ударной адиабаты. Полученные экспериментальные результаты использованы для построения уравнения состояния композита в широкой области высокоэнергетических состояний [10].

Значительно меньше изучен процесс импульсного разрушения гетерогенных анизотропных композитов. Авторами [11] показано, что в композитах на основе кевларовых волокон максимальная прочность реализуется вдоль волокон. В работе [12] импульсное разрушение композита из углеродных волокон исследовалось методом тейлоровского цилиндрического теста. При этом

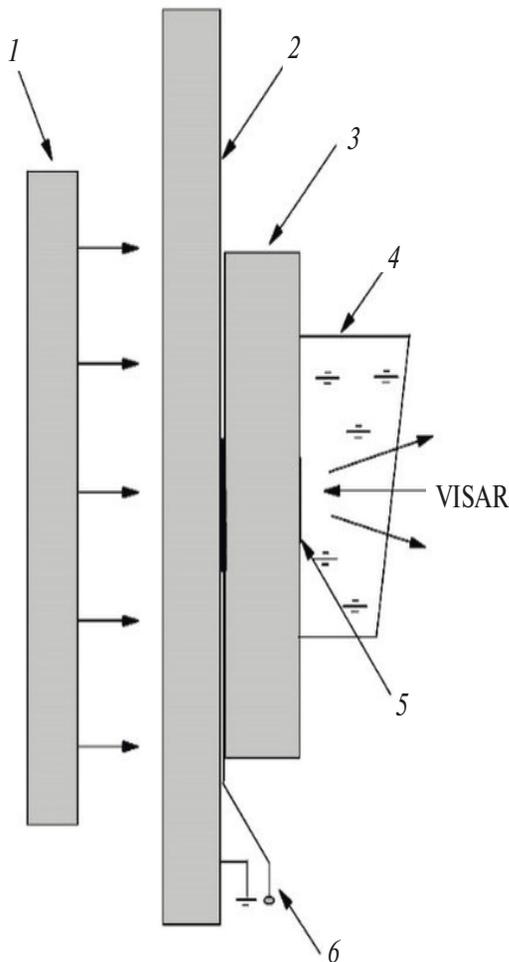


Рис. 1. Схема экспериментов: 1 – ударник, 2 – экран, 3 – образец, 4 – водяное окно, 5 – алюминиевая фольга, 6 – поляризационный датчик.

также наблюдалось влияние ориентации волокон на характер динамического разрушения, однако определяющую роль играла скорость соударения образца с преградой. В [13, 14] показано, что заметное влияние на прочностные характеристики композитов оказывают различные добавки. Особенности разрушения стеклопластика при импульсном растяжении рассмотрены в работе [15], где показано, что откольная прочность композита меньше, чем у эпоксидной смолы. Максимальная откольная прочность зарегистрирована в микрокомпозите на основе кевларовых волокон [16].

Имеющиеся на настоящий момент данные убедительно свидетельствуют о ярко выраженном индивидуальном отклике композитных материалов на импульсное воздействие. В такой ситуации актуальными являются задача эксперименталь-

ного исследования композитов на основе волокон различной природы и выявление общих закономерностей их деформации и разрушения в условиях ударно-волнового воздействия. В данной работе такие исследования выполнены для углепластика и стеклопластика.

УДАРНО-ВОЛНОВОЕ СЖАТИЕ КОМПОЗИТОВ

Углепластик. Углепластик представляет собой композитный материал, состоящий из слоев тканого углеродного волокна и матрицы из эпоксидной смолы. Характерный диаметр волокон – около 10–15 мкм, а их объемная доля в углепластике составляет 68–70%. В качестве матрицы использовалась эпоксидная смола ЭД-10, являющаяся аналогом DER-671. Ударно-волновые свойства этой смолы изучены в [17]. Плотность исследуемых образцов варьировалась в интервале 1.55–1.60 г/см³. Для проведения ударно-волновых экспериментов из одного блока углепластика были приготовлены образцы толщиной 3–8 мм и диаметром 40 мм с двумя различными ориентациями волокон (вдоль и поперек направления удара). Скорость звука, измеренная ультразвуковым методом, поперек C_{\perp} и вдоль C_{\parallel} волокон составляла 3.0 и 9.4 км/с соответственно. Следует отметить, что скорость звука C_{\parallel} значительно превышает соответствующее значение для эпоксидной смолы, равное 2.63 км/с [17], и близка к скорости звука в углеродных волокнах, которая варьируется в интервале 12–15 км/с [18].

Схема экспериментов по исследованию ударно-волновых свойств композитов приведена на рис. 1. Разгон ударников 1 осуществлялся взрывными метательными устройствами до скоростей W от 0.7 до 5.05 км/с [19]. Ударные волны в исследуемых образцах 3 формировались при соударении алюминиевого ударника 1 диаметром 90 мм с экраном 2. Интерферометром VISAR измерялась скорость движения границы образца с водой 4. Зондирующее излучение отражалось от алюминиевой фольги толщиной 7 мкм, наклеенной на образец 5. Для определения абсолютного значения скорости отраженное излучение регистрировалось двумя интерферометрами с постоянными 280 и 1280 м/с. В каждом эксперименте поляризационным датчиком 6 фиксировался момент входа ударной волны в образец, что с использованием интерферометрических данных позволяло определить значение волновой скорости D [17]. Погрешность определения D составляла $\pm 0.5\%$.

Типичные профили скорости при поперечной и продольной ориентациях волокон относительно направления движения ударной волны приведены на рис. 2. Началу отсчета времени на рис. 2 соответствует момент выхода ударной волны на границу с водой. В экспериментах 1, 2 скорость и толщина алюминиевого ударника были 4.6 км/с и 2 мм, в экспериментах 3, 4 – 1.13 км/с и 7 мм.

Наблюдается ярко выраженная зависимость структуры ударных волн от ориентации волокон относительно направления распространения ударной волны. Причем различие наблюдается во всем исследованном диапазоне давлений ударного сжатия до 33 ГПа. При поперечной ориентации волокон регистрируется одноволновая конфигурация даже при низком давлении. Так, например, в эксперименте 3, профиль скорости для которого приведен на рис. 2, скорость ударной волны равна 2.5 км/с, т.е. ниже скорости звука в данном направлении, и можно было бы ожидать формирования двухволновой конфигурации. В действительности наблюдается лишь размытие фронта в начальный момент времени. При продольном направлении волокон отчетливо выражена двухволновая конфигурация (профили 2, 4 на рис. 2). Скорость распространения предвестника в пределах погрешности измерения совпадает со скоростью звука $C_{||} = 9.4$ км/с.

На основании проведенных экспериментов на рис. 3 в координатах $D-u$ построены ударные адиабаты углепластика при распространении ударной волны вдоль и поперек волокон. Ударная сжимаемость углепластика в пределах экспериментальной погрешности практически не зависит от ориентации волокон относительно направления распространения ударной волны и аппроксимируется единой зависимостью $D = 2.0 + 1.1u$, км/с. Символами 5 на рис. 3 указана скорость первой волны в двухволновой конфигурации, формирующейся при распространении ударной волны вдоль волокон. Эти точки соответствуют массовой скорости за фронтом первой волны, однако на рис. 3 они отнесены к полной амплитуде ударного сжатия, что дает наглядную иллюстрацию того, почему во всех проведенных экспериментах наблюдалась двухволновая конфигурация.

Стеклопластик. Структура образцов из стеклопластика аналогична структуре углепластика и представляет собой композит, состоящий из слоев тканого стекловолокна и матрицы из эпоксидной смолы. Характерный диаметр волокон около 10–15 мкм, а их объемная доля в стеклопластике составляет 65–68%. Плотность исследуемых образцов равна 1.60 г/см³. Измеренные скорости звука для обоих направлений волокон в пределах погрешности совпадают и равны 4.8 км/с. Структура волновых профилей при давлении ударного сжатия ниже 18 ГПа аналогична той, которая регистрируется для углепластика. При распространении ударной волны вдоль волокон формируется отчетливо выраженная двухволновая конфигурация, исчезающая выше 18 ГПа. При поперечном направлении волокон двухволновая конфигурация отсутствует.

В результате обработки экспериментальных данных получена ударная адиабата стеклопластика в координатах “скорость ударной волны D –массовая скорость u ” (рис. 3). Ударная сжимае-

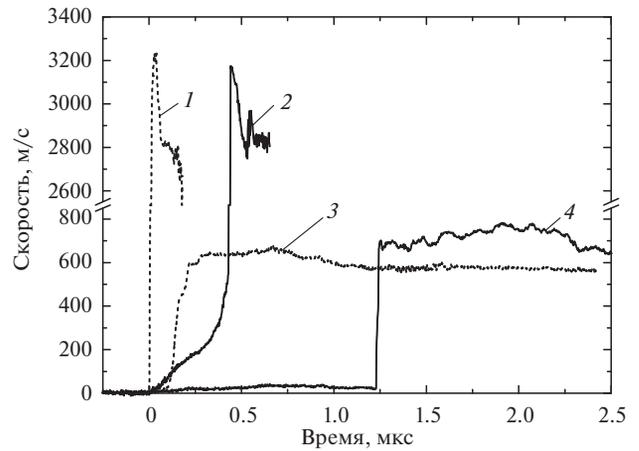


Рис. 2. Профили скорости на границе углепластика с водой для образцов толщиной: 1 – 5.5, 2 – 6, 3 – 7.3, 4 – 8.0 мм; 1, 3 – поперечная ориентация волокон; 2, 4 – продольная.

мость стеклопластика, так же как и углепластика, в пределах экспериментальной погрешности не зависит от ориентации волокон относительно направления распространения ударной волны и аппроксимируется зависимостью $D = 2.0 + 0.96u$, км/с. Скорость распространения первой волны практически совпадает со скоростью звука при нулевом давлении (рис. 3, точки 5, 6).

ОТКОЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ

Стеклопластик, углепластик. Определение прочности композитов при импульсном растяжении осуществлялось в условиях откольного разрушения [19]. Типичные профили скорости свободной

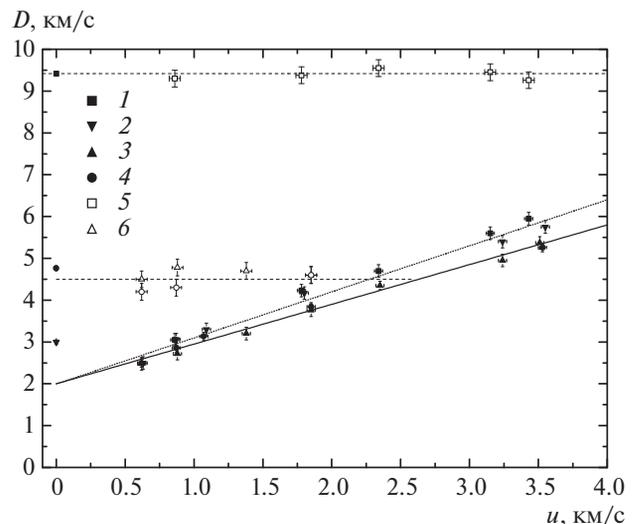


Рис. 3. Ударные адиабаты композитов из углепластика: 1 – вдоль, 2 – поперек волокон; стеклопластика: 3 – вдоль, 4 – поперек волокон; 5 – скорость распространения первой волны углепластика, 6 – стеклопластика.

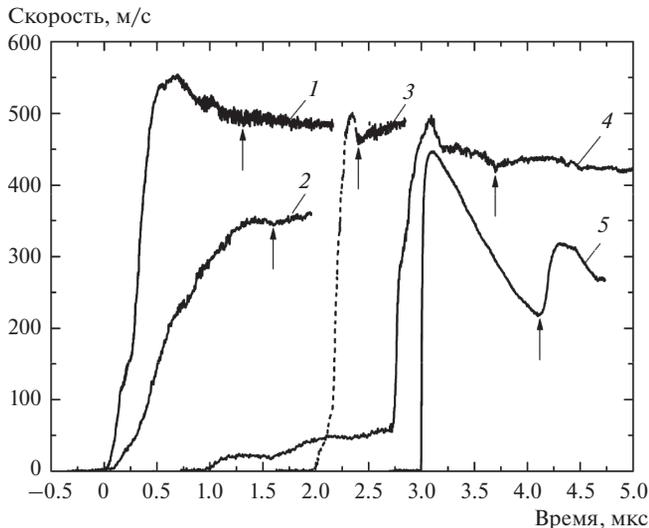


Рис. 4. Профили скорости свободной поверхности: 1, 2 – стеклопластик при распространении ударной волны вдоль (1) и поперек (2) волокон; 3, 4 – углепластик при распространении ударной волны поперек (3) и вдоль (4) волокон; 5 – эпоксидная смола; профили 3–5 сдвинуты по времени.

поверхности показаны на рис. 4. Ударные волны в исследуемых образцах создавались алюминиевыми ударниками толщиной 2 мм, ускоренными до 650 м/с. Началу отсчета времени на рис. 4 соответствует момент выхода ударной волны на свободную поверхность образца. При этом наблюдается скачкообразное увеличение скорости поверхности до максимального значения W_0 . Внутри образца распространяется центрированная волна разрежения, которая, взаимодействуя с падающей волной разгрузки, приводит к внутреннему разрыву – отколу. В процессе разрушения растягивающие напряжения релаксируют к нулю, формируя волну сжатия, которая выходит на свободную поверхность в виде откольного импульса. Отмеченные особенности отчетливо наблюдаются на профиле скорости для эпоксидной смолы (профиль 5 на рис. 4), часто используемой в качестве связующего компонента в композитах. Величина откольной прочности σ_s , характеризующая максимальные растягивающие напряжения в образце, определялась по разности между W_0 и минимумом скорости W_m , который достигается перед откольным импульсом и отмечен на рис. 4 вертикальными стрелками. Откольная прочность рассчитывалась по формуле

$$\sigma_s = 0.5\rho_0c_0(W_0 - W_m),$$

где c_0 – объемная скорость звука [19]. Для эпоксидной смолы $\sigma_s = 324 \pm 5$ МПа.

В отличие от эпоксидной смолы, композиты являются гетерогенными анизотропными материалами, поэтому измеренные профили скорости свободной

поверхности стеклопластика и углепластика имеют более сложную структуру. На рис. 4 приведены скорости свободной поверхности при распространении ударной волны вдоль и поперек волокон. В стеклопластике с поперечным направлением волокон (зависимость 2, рис. 4) фронт ударной волны размыт более чем на микросекунду. После достижения максимума скорость спадает примерно на 10 м/с, достигает минимума, который отмечен стрелкой, и далее незначительно возрастает, приводя к формированию слабо выраженного откольного импульса. Для оценки величины откольной прочности скорость звука при нулевом давлении c_0 полагалась равной 2.0 км/с, что соответствует первому коэффициенту в зависимости $D(u)$. В этом приближении $\sigma_s = 16 \pm 1$ МПа. При продольной ориентации волокон на профиле скорости свободной поверхности (зависимость 1, рис. 4) после ее уменьшения примерно на 40 м/с регистрируется особенность, аналогичная откольному импульсу, но далее скорость продолжает уменьшаться, что свидетельствует о сопротивлении откольному разрушению. Вероятно, возникновение особенности обусловлено началом образования пор в образце при растяжении. Откольная пластина при этом не формируется, но порог начала разрушения регистрируется отчетливо, и его величина – около 60 МПа. Вертикальной стрелкой отмечено время, после которого заметный спад скорости отсутствует. Соответствующий перепад ($W_0 - W_m$) равен 70 ± 2 м/с. Значение откольной прочности в данном случае может быть определено лишь приблизительно, поскольку, как показано авторами [20], оно зависит от кинетики откольного разрушения. В частности, в [20] отмечается, что при постоянной скорости разрушения можно использовать приведенное выше расчетное соотношение для определения σ_s . Это дает для величины откольной прочности значение 110 ± 3 МПа.

Отличительной особенностью профиля скорости для углепластика с продольным направлением углеродных волокон (зависимость 4 на рис. 4) является формирование двухволновой конфигурации. Характер откольного разрушения имеет общие со стеклопластиком черты. В частности, в разгрузочной части импульса после падения скорости примерно на 40 м/с на профиле регистрируется резкий излом, скорость остается постоянной в течение примерно 0.2 мкс, а затем продолжает уменьшаться, и лишь после этого формируется характерный откольный импульс (отмечен вертикальной стрелкой). Предполагая, что излом профиля скорости соответствует порогу начала разрушения, находим, что его величина составляет примерно 60 МПа. Перепад скорости ($W_0 - W_m$), соответствующий приходу откольного импульса, равен 78 ± 2 м/с, что дает для величины откольной прочности значение 125 ± 3 МПа. При поперечной ориентации волокон (зависимость 3, рис. 4) двухволновая конфигурация отсутствует, откольный импульс выражен отчетливо и $\sigma_s = 64 \pm 2$ МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные для углепластика и стеклопластика показывают, что гетерогенные анизотропные материалы в условиях ударно-волнового воздействия проявляют ярко выраженные индивидуальные особенности. Это отражается, прежде всего, на структуре ударных волн и величине откольной прочности. В обоих композитах при продольной ориентации волокон относительно направления распространения ударной волны формируется двухволновая конфигурация. Однако в стеклопластике она реализуется лишь при давлении ударного сжатия менее 18 ГПа, тогда как в углепластике она наблюдалась во всем исследованном диапазоне давления — до 33 ГПа. При этом ударная сжимаемость обоих композитов не зависит от ориентации волокон. В том случае, когда реализуется двухволновая конфигурация, амплитуда предвестника затухает по мере расхождения волн, что связано с релаксационными свойствами композитов и аналогично затуханию упругого предвестника в упруго-пластических средах [18].

Анизотропия композитов проявляется также в зависимости откольной прочности от ориентации волокон относительно направления распространения ударной волны. При параллельной ориентации откольная прочность в несколько раз превышает величину прочности для поперечного направления. При этом величина откольной прочности композитов оказывается ниже прочности эпоксидной смолы, которая часто используется в качестве связующего компонента. Это свидетельствует о том, что разрушение в условиях ударно-волнового воздействия происходит по границе волокно/матрица. Низкие значения откольной прочности стеклопластика при поперечной ориентации волокон согласуются с данными работы [6], но оказываются значительно меньше полученной авторами [15], что подтверждает индивидуальность свойств композитов.

Проведенные исследования показывают, таким образом, что при разработке уравнений состояния и моделей разрушения композитов [20–23] необходимо учитывать анизотропию их свойств, которая проявляется в широком диапазоне давлений при ударно-волновом воздействии. Экспериментальные данные по ударной сжимаемости гетерогенных анизотропных материалов, полученные в данной работе, использованы для уточнения широкодиапазонных уравнений состояния, приведенных в работе [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Millett J.C.F., Bourne N.K., Mezjere Y.J.E., Vignjevic R., Lukyanov A. The Effect of Orientation on the Shock Response of a Carbon Fibre–Epoxy Composite // *Compos. Sci. Technol.* 2009. V. 67(15–16). P. 3253.
2. Бордзиловский С.А., Караханов С.М., Мерзиевский Л.А. Структура ударной волны в однонаправленном композите при различной ориентации волокон // *ФГВ.* 1997. № 3. С. 132.
3. Dattelbaum D.M., Coe J.D., Rigg P.A., Scharff R.J., Gammel J.T. Shockwave Response of Two Carbon Fiber-polymer Composites to 50 GPa // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 194308.
4. Бушман А.В., Ефремов В.П., Ломоносов И.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е. Ударная сжимаемость и уравнение состояния углепластика при высоких плотностях энергии // *ТВТ.* 1990. Т. 28. № 6. С. 1232.
5. Bushman A.V., Efremov V.P., Fortov V.E., Kanel' G.I., Lomonosov I.V., Ternovoi V.Ya., Utkin A.V. Equation of State of Composites under Densities // *AIP Conf. Proc. Shock Compression of Condensed Matter – 1991.* Williamsburg, Virginia, USA: Elsevier Sci. Publ. B.V., 1992. P. 79.
6. Жук А.З., Иванов А.В., Канель Г.И., Розанов О.К. Сжимаемость и разрушение стеклотекстолита в ударных волнах // *ФГВ.* 1993. Т. 29. № 6. С. 99.
7. Riedel W., Nahme H., Thoma K. Equation of State Properties of Modern Composite Materials: Modeling Shock, Release and Spallation // *AIP Conf. Proc. Shock Compression of Condensed Matter – 2003.* Portland, Oregon, USA: AIP Publ., 2004. P. 701.
8. Homae T., Shimizu T., Fukasawa K., Masamura O. Hypervelocity Planar Plate Impact Experiments of Aramid Fiber-reinforced Plastics // *J. Reinf. Plast. Compos.* 2006. V. 25. № 11. P. 2015.
9. Mochalova V.M., Utkin A.V., Rykova V.E., Endres M., Hoffmann D.H.H. Shock Compressibility and Spall Strength of Textolite Depending on Fiber Orientation // *Arch. Mech.* 2019. V. 71(4–5). P. 417.
10. Бушман А.В., Ефремов В.П., Канель Г.И., Ломоносов И.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е. Ударная сжимаемость и уравнение состояния органопластика при высоких плотностях энергии // *Хим. физика.* 1992. Т. 11. № 3. С. 410.
11. Yang S., Chalivendra V.B., Kim Y.K. Fracture and Impact Characterization of Novel Auxetic Kevlar®/Epoxy Laminated Composites // *Compos. Struct.* 2017. V. 168. P. 120.
12. Frias C., Parry S., Bourne N.K., Townsend D., Soutis C., Withers P.J. On the High-rate Failure of Carbon Fiber Composites // *AIP Conf. Proc. Shock Compression of Condensed Matter – 2015.* Tampa, Florida, USA: AIP Publ., 2016. P. 110011.
13. Taraghi I., Fereidoon A., Taheri-Behrooz F. Low-velocity Impact Response of Woven Kevlar/Epoxy Laminated Composites Reinforced with Multi-walled Carbon Nanotubes at Ambient and Low Temperatures // *Mater. Des.* 2014. V. 53. P. 152.
14. Reis P.N.B., Ferreira J.A.M., Zhang Z.Y., Benameur T., Richardson M.O.W. Impact Response of Kevlar Composites with Nanoclay Enhanced Epoxy Matrix // *Composites: Part B.* 2013. V. 46. P. 7.
15. Zaretsky E., de Botton G., Perl M. The Response of a Glass Fibers Reinforced Epoxy Composite to an Impact Loading // *Int. J. Solids Struct.* 2004. V. 41. P. 569.
16. Katz S., Zaretsky E., Grossman E., Wagner H.D. Dynamic Tensile Strength of Organic Fiber-reinforced Epoxy Micro-composites // *Compos. Sci. Technol.* 2009. V. 69. P. 1250.
17. Мочалова В.М., Уткин А.В., Павленко А.В., Малюгина С.Н., Мокрушин С.С. Импульсное сжатие и рас-

- тяжение эпоксидной смолы при ударно-волновом воздействии // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 1. С. 126.
18. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // Соросовский образовательный журнал. 1995. № 1. С. 57.
 19. Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. 248 с.
 20. Уткин А.В., Сосиков В.А. Импульсное растяжение этилового спирта при ударно-волновом воздействии // ПМТФ. 2005. Т. 46. № 4. С. 29.
 21. Ломоносов И.В., Фортвова С.В. Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
 22. Страхов В.Л., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н. Комплексное математическое моделирование теплозащиты из высоконаполненных эластомеров // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 278.
 23. Афанасьев В.А., Никитин П.В., Тушавина О.В. Особенности механизма термосилового разрушения углеродных материалов при обтекании сверхзвуковым высокотемпературным воздушным потоком // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 572.

УДК 532.546.2

КРИТИЧЕСКОЕ ИСТЕЧЕНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО ПОТОКА ЧЕРЕЗ ЗЕРНИСТЫЙ СЛОЙ

© 2021 г. Д. П. Храмцов^{1, 2, *}, Б. Г. Покусаев^{1, 2}, Д. А. Некрасов^{1, 2}, А. В. Вязьмин¹¹ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия²ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», Москва, Россия

*E-mail: dp@khramtsov.net

Поступила в редакцию 28.07.2020 г.

После доработки 11.10.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Выполнено опирающееся на ранее проведенные экспериментальные исследования численное моделирование процесса критического истечения парожидкостного потока в каналах цилиндрической формы, заполненных слоем шаровых частиц. Процесс характеризуется резким вскипанием жидкости и изменением теплогидравлических свойств потока. Рассмотрены шаровые засыпки с частицами диаметром 2, 4 и 8 мм и длинами слоя 250 и 355 мм. Изучено влияние материала и температуры засыпки на интенсификацию парообразования и профили паросодержания по сечению канала. Получены данные по критическому расходу, скорости звука для различных конфигураций системы в зависимости от диаметра частиц, длины слоя шаровых частиц, их материала и уровня начального паросодержания. Выполнена оценка скорости звука при газодинамическом запираании парожидкостного потока, значения которой находятся в области между термодинамически равновесной и замороженной скоростями звука.

DOI: 10.31857/S0040364421020058

ВВЕДЕНИЕ

Ввиду широкого распространения в промышленности энергетического оборудования, работающего при высоких давлениях с эффектами тепломассопереноса и фазовых переходов в двухфазных потоках [1], задача моделирования процессов в таких потоках является актуальной. Особенно важно понимание этих процессов в условиях аварийных ситуаций при нарушении герметичности реакторов и теплообменных аппаратов и различных температурных режимов их работы [2].

Аварийной ситуацией для ядерных реакторов является разгерметизация рабочего участка с последующим истечением парожидкостного потока и возможной реализацией эффекта газодинамического запираания, при котором увеличение перепада давления не приводит к дальнейшему росту расхода смеси [3]. Потенциальное проявление этого эффекта не ограничено ядерными реакторами и может иметь место при работе аппаратов криогенной техники [4], аварийных ситуациях на вентиллях высокого давления [5] и аппаратах химической промышленности, в частности при работе каталитических реакторов и при переработке нефтепродуктов в процессе их гидроочистки [6].

При исследовании критических потоков основное внимание уделяется рассмотрению задачи критического истечения из свободного канала [7]. Однако существует класс задач, где критический

поток реализуется при истечении из канала, заполненного зернистой засыпкой. Подобные ситуации могут возникать в ядерной энергетике при аварийной разгерметизации перспективных реакторов, в которых охлаждающая жидкость протекает через слой микротрещин [8, 9]. При этом процесс вскипания жидкости при истечении из канала высокого давления [10] и тепловые свойства шаровой засыпки оказывают влияние на теплофизические параметры критического потока [11].

Экспериментально случай критического истечения парожидкостной смеси из канала с зернистой засыпкой рассматривался в [12], где были получены данные по критическим расходам парожидкостной смеси при различных паросодержаниях и геометрических параметрах засыпки. Также был предложен метод расчета основных характеристик критических потоков в зернистых засыпках [13], таких как массовый расход, коэффициент скольжения фаз. В [14] детально рассмотрена гидравлическая и газодинамическая модели по определению падения давления такого потока при течении в зернистой засыпке.

Динамика движения многофазных потоков, в том числе задачи истечения в газо- и парожидкостных системах, а также вопросы, связанные с определением локальных скоростей звука в таких средах, рассматривались в [15]. Наличие паровой

фазы в жидкости может приводить к низкой скорости звука в среде, соответствующей термодинамически равновесной скорости звука [15]. Здесь такая скорость звука была реализована в зернистой среде. Добавление зернистой засыпки оказывает влияние на парожидкостный поток, приводя, по-видимому, к гомогенизации потока и, как следствие, к удовлетворению одному из условий, которое соответствует расчетам скорости звука Ландау [16].

Критическое истечение парожидкостного потока характеризуется сложными теплофизическими процессами, связанными с изменением структуры потока, наличием фазовых переходов, гидродинамического и теплофизического взаимодействия двухфазного потока с шаровой засыпкой. Для исследования влияния акустических эффектов на процесс критического истечения нужна информация о локальных характеристиках потока. Ввиду ограниченности данных, которые возможно получить при экспериментальном исследовании такой сложной задачи, необходим численный анализ. При этом особенный интерес представляет моделирование задачи в трехмерной постановке. Ряд численных моделей был развит для изучения критических потоков, в частности, для расчета потерь теплоносителя в случае аварийной разгерметизации охлаждающего контура атомного реактора [17].

Распространенным подходом для численного моделирования критических двухфазных потоков является использование гомогенной равновесной модели [18]. Модель предполагает равновесное состояние фаз [19], при этом их скорости считаются одинаковыми и не учитывается возможность скольжения фаз. Это приводит к существенным погрешностям при оценке давления в условиях реализации критического потока. Равновесная модель с запаздыванием позволяет наиболее точно описать критический поток [20] и может быть использована для оценки потерь теплоносителя при аварийной разгерметизации охлаждающего контура ядерного реактора.

РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Решение предлагаемой модели с учетом негомогенности среды базируется на методе сглаженных частиц [21, 22], который относится к классу бессеточных Лагранжевых методов. Благодаря реализации численной модели в трехмерной постановке стали возможными не только получение основных характеристик критических парожидкостных потоков, но и визуализация полей температур, давления и распределения фаз по каналу с учетом взаимодействия парожидкостного потока с зернистой засыпкой.

Для определения критического массового расхода пароводяной смеси через зернистую засыпку была использована экспериментальная установка “Высокотемпературный контур” [11]. Основной частью установки служит заполненный зернистой засыпкой рабочий участок, который расположен вертикально и подключен к трубе большого диаметра, что позволяет увеличить массовый расход.

Перепад давления фиксировался как разница показаний датчиков в начале и конце рабочего участка. Измерение объема парожидкостной смеси, поступившей из рабочего участка, определялось после истечения всего тестового объема в открытую среду. Порозность в эксперименте составила 0.37. Для фиксации засыпки в пределах рабочего участка по его краям были установлены металлические удерживающие сетки. При разработке численной модели ставилась цель максимально близко воспроизвести параметры засыпки в экспериментальном исследовании [11]. Также модель позволяет учитывать теплообменные и теплофизические свойства засыпки. Упаковка шаровой засыпки в модели формировалась путем создания набора различных комбинаций укладки шаров в случайном порядке с последующим выбором конфигурации укладки, наиболее близкой по показателю порозности к эксперименту. В модели не учитывалась особенность изменения порозности непосредственно у стенки.

АНАЛИЗ РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ

В процессе фильтрации критического потока через зернистую насадку необходимо определение влияния геометрических параметров насадки на характеристики критического потока. В [11] на основе экспериментальных данных была получена зависимость критического массового расхода от безразмерного геометрического фактора $\sqrt{d/H}$, где d – диаметр шарового элемента засыпки, H – длина зернистого слоя. Эта зависимость позволяет установить влияние диаметра частиц и длины слоя на значение критического массового расхода. В экспериментальном исследовании рассматривались частицы диаметром 2 и 4 мм. В расчетной модели дополнительно был исследован случай с засыпкой частиц диаметром 8 мм, таким образом были получены новые данные по критическому расходу парожидкостной смеси для диаметра шаровой засыпки, недоступной в экспериментальном исследовании. Длина слоя насадки составила 250 и 355 мм для всех диаметров частиц засыпки как в эксперименте, так и в расчетной модели. Зависимость демонстрирует линейный характер, при этом критический расход убывает с ростом длины слоя насадки и уменьшением диаметра частиц засыпки. Зависимость критического расхода от безразмерного

геометрического параметра на рис. 1 демонстрирует линейный монотонно убывающий характер, соответствующий эксперименту. Условия численного расчета соответствовали следующим параметрам: начальное давление воды на входе в рабочий участок $P_1 = 0.9$ МПа, массовая скорость потока $\rho w = 550$ кг/(м² с), порозность засыпки $m = 0.38$, диаметр шаровой засыпки $d = 4$ мм.

Как видно из рис. 1, все расчетные точки лежат ниже экспериментальных. Расчет показал, что совпадение с экспериментом достигается при начальном паросодержании 0.0482, а оценка абсолютной погрешности определения начального паросодержания относительно численного расчета и экспериментального исследования составила 0.002. При этом методика в эксперименте [11] позволяет с достаточно высокой точностью проводить измерения расхода. В отношении численной модели погрешность может быть связана с неточностями при вычислениях функции сглаживающего ядра. Таким образом, данная погрешность обусловлена наложением погрешностей эксперимента и численного моделирования. Как видно, уменьшение диаметра зерна засыпки и увеличение длины слоя насадки приводит к уменьшению критического расхода.

Уменьшение диаметра зерна засыпки ведет к уменьшению диаметра каналов, формирующихся между зернами засыпки, что в совокупности с увеличением длины насадки приводит к изменению гидравлического сопротивления засыпки и степени ее влияния на процесс критического истечения. Подробный анализ гидравлической и газодинамической моделей сопротивления двухфазного потока в зернистом слое выполнен в [14]. В данной работе задача критического истечения парожидкостного потока в зернистой среде рассматривается с точки зрения роли акустических эффектов.

Имеющиеся экспериментальные и расчетные данные по скорости звука в двухфазной среде, в том числе при наличии зернистой засыпки, устанавливают взаимосвязь между скоростью звука и объемным паросодержанием [11]. Таким образом, для сопоставления расчетов по критическому расходу и связанной с ним скоростью звука необходим переход от массового паросодержания к объемному. В двухфазной среде [11] подобный переход возможен через плотности жидкой и паровой фаз и коэффициент скольжения фаз:

$$\varphi = \left[1 + s \frac{\rho''(1-x)}{\rho'x} \right],$$

где φ – объемное паросодержание, s – коэффициент скольжения фаз, ρ'' – плотность пара, x – массовая доля пара в смеси, ρ' – плотность жидкости.

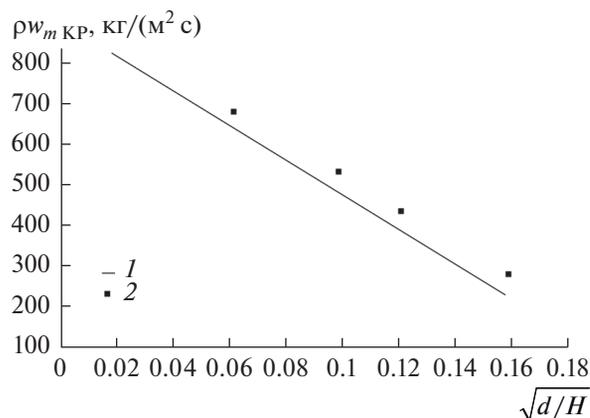


Рис. 1. Критический расход в зависимости от безразмерного геометрического параметра $\sqrt{d/H}$: 1 – расчет, 2 – эксперимент [11].

Ввиду того что для перехода от массового паросодержания к объемному используется коэффициент скольжения, появляется необходимость реализации расчета коэффициента скольжения в численной модели. Существуют аналитические подходы к определению этой величины [12]. Если в расчетной модели основные физические параметры двухфазной системы, такие как давление, плотность, скорость, рассчитываются явно путем численного решения соответствующих гидродинамических уравнений, то коэффициент скольжения определяется как отношение скорости движения паровой фазы w'' к скорости жидкой фазы w' :

$$s = \frac{w''}{w'}.$$

Для расчета коэффициента скольжения методом сглаженных частиц определялись изолированные области паровой фазы, для которых рассчитывалась скорость движения как средняя скорость движения ансамбля сглаженных частиц, формирующих данную паровую область:

$$w'' = \frac{1}{N} \sum_i w_i''.$$

Здесь i – индекс сглаженной частицы паровой фазы, N – количество сглаженных частиц в выбранной области.

Для сглаженных частиц жидкой фазы, границах с соответствующими сглаженными частицами паровой области, скорости движения рассчитываются аналогично:

$$w' = \frac{1}{N} \sum_i w_i'.$$

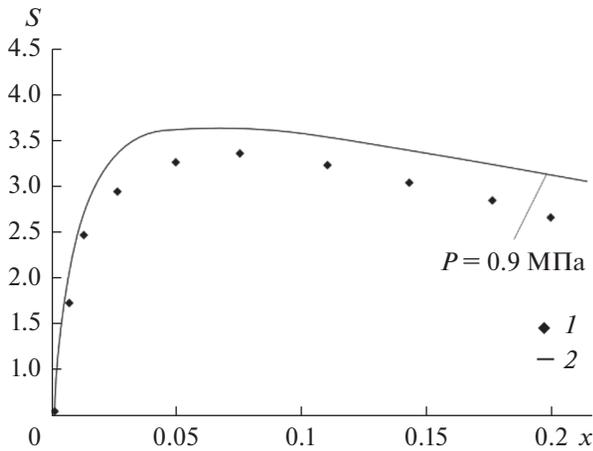


Рис. 2. Зависимость коэффициента скольжения от массового паросодержания: 1 — численный расчет, 2 — аналитический расчет [11]; $P_1 = 0.9$ МПа, $\rho_w = 550$ кг/(м² с), $m = 0.38$, $d = 4$ мм.

Для давления на входе в канал (0.9 МПа), соответствующего эксперименту [11], рассчитано значение коэффициента скольжения парожидкостной смеси с массовым паросодержанием от нуля для чистой жидкости до 0.2 (рис. 2).

Различие в значениях коэффициента скольжения, полученных численно и на основе данных [15], становится заметным при $x > 0.15$. Точная оценка коэффициента скольжения затруднена в связи со сложностью поведения двухфазных потоков, особенно при наличии зернистой засыпки и фазовых переходов. В [12] коэффициент скольжения определялся регрессионным методом на основе массива экспериментальных данных. В расчетной модели определение коэффициента скольжения основано на расчете скоростей движения области паровой фазы и граничащей с ней области жидкости. При этом возникает вопрос о точном определении границы раздела жидкость—пар в условиях пространственной и временной эволюции формы дисперсных включений паровой фазы вследствие контакта с зернистой засыпкой и постоянным новым парообразованием. В подобных условиях возможна лишь приблизительная оценка коэффициента скольжения на основе осредненных данных.

В рамках численного моделирования рассматривается случай прохождения парожидкостной смеси через слой стальных шариков, находящихся при температуре окружающей среды (293 К), что соответствует недогреву в 155 градусов до температуры насыщения для давления поступающей в рабочий участок смеси при 0.9 МПа. Также были рассмотрены два случая, когда температура шаровой засыпки соответствовала температуре парожидкостного потока при 0.9 МПа (400 К)

и имелось тепловыделение шаровой засыпки (тепловой поток $q_v = 200$ кВт/м²). Далее представляет интерес определение влияния теплофизических свойств засыпки на процесс парообразования в рабочем участке, поскольку режим течения и динамические характеристики потока зависят от доли поглощенного тепла элементами засыпки.

В численном эксперименте было выбрано четыре материала засыпки: сталь, свинец, боросиликатное стекло и эбонит. Подобный выбор позволяет охватить широкий спектр значений теплопроводности. При этом указанные выше материалы уже исследовались при численном моделировании одиночной сферы, омываемой парожидкостным потоком. В качестве стали выбрана коррозионно-стойкая сталь марки 08X18H10T ввиду ее широкого использования в энергетическом оборудовании [23].

Проведена серия вычислительных экспериментов по определению выходного паросодержания при различных материалах засыпки для исходных массовых паросодержаний 0.05 и 0.2, длинах рабочих участков 250 и 355 мм и диаметрах частиц засыпки 2 и 4 мм. Рассмотрены случаи недогрева засыпки ($\Delta T < 0$), отсутствия недогрева ($\Delta T = 0$) и наличия теплового потока между засыпкой и парожидкостной смесью (q_v).

Присутствие в канале засыпки с температурой, равной начальной температуре потока, приводит к некоторому увеличению выходного паросодержания для частиц диаметром 2 и 4 мм по сравнению со случаем недогрева, что, по-видимому, связано с термогазодинамическими эффектами парожидкостного потока в канале, где накладывается процесс теплообмена от потока к шаровой засыпке. В случае начального недогрева элементов зернистого слоя конечное паросодержание уменьшается, поскольку на термогазодинамические эффекты парожидкостной смеси в канале накладывается влияние поглощения части тепла из потока на прогрев шаровой засыпки. Однако анализ расчетов показал, что на конечное паросодержание оказывают большее влияние геометрические параметры засыпки, чем теплофизические свойства материалов.

Применение модели в трехмерной постановке позволило рассчитать распределение паросодержания по сечению канала на входе в рабочий участок (рис. 3), на расстоянии 100 мм от входа (рис. 4) и на выходе из рабочего участка на расстоянии 355 мм (рис. 5). Для получения распределения паросодержания по сечению участок в расчетной области разбивался на секции равной ширины (по 2 мм, показаны столбиками на графиках), соответствующие изменению паросодержания в течение 5 мс. Сплошными линиями здесь представлены осредненные значения паросодержаний. В качестве базового (столбика) рассматривался

случай недогрева шаровой засыпки, соответствующий по [11] 155 градусам. Для сравнения рассмотрены также случаи без недогрева и с перегревом, предельный уровень которого составлял примерно 240 градусов, что соответствует тепловому потоку порядка $q_v = 200$ кВт/м², характерному для реакторов на основе микротвэлов [7]. Условия численного расчета соответствовали следующим параметрам: начальное давление воды на входе в рабочий участок – 0.9 МПа, массовая скорость потока – 550 кг/(м²с), материал засыпки – сталь, порозность засыпки – 0.38, диаметр шаровой засыпки – 4 мм.

В результате расчета получено, что на входе в рабочий участок наблюдается концентрирование пара в центре канала (рис. 3), при этом в случае начального паросодержания 0.05 область повышенной концентрации пара по сечению меньше (рис. 3а) по сравнению с паросодержанием 0.2 (рис. 3б). Это может быть связано с тем, что высокое начальное паросодержание приводит к более

равномерному распределению пара по каналу. При отсутствии недогрева массовая доля пара возрастает в обоих случаях.

Перегрев ведет к увеличению паросодержания, однако разница со случаем отсутствия недогрева незначительна и составляет около 5%. Это может быть связано с тем, что распределение пара рассчитывается на расстоянии 10 мм от начала рабочего участка после 5 мс с начала вычислительного эксперимента, т.е. учитываются процессы на начальном участке (прогрев, вскипание).

Дальнейшее движение парожидкостной смеси по каналу сопровождается парообразованием, и на расстоянии 100 мм от начала рабочего участка пар уже распределен по всему сечению. Распределение пара по сечению достаточно стохастично, за исключением границы со стенкой, где наблюдается минимум паросодержания как в случае начальной массовой доли пара 0.05 (рис. 4а), так и при 0.2 (рис. 4б). В случае $x = 0.2$ распределение пара по сечению более равномерное. Отсутствие

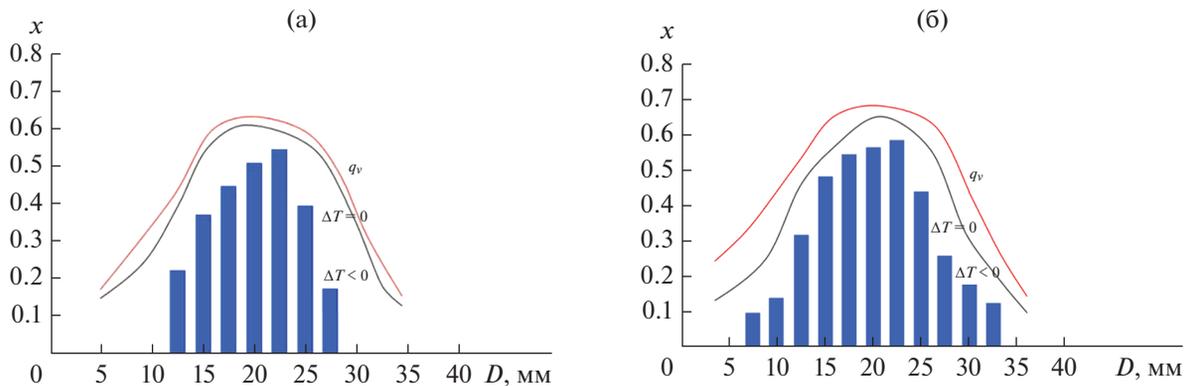


Рис. 3. Распределение массовой доли пара по сечению канала в начале рабочего участка при $L = 10$ мм: (а) – $X_{\text{нач}} = 0.05$, (б) – 0.2; время от начала истечения в рабочий участок $\tau = 5$ мс.

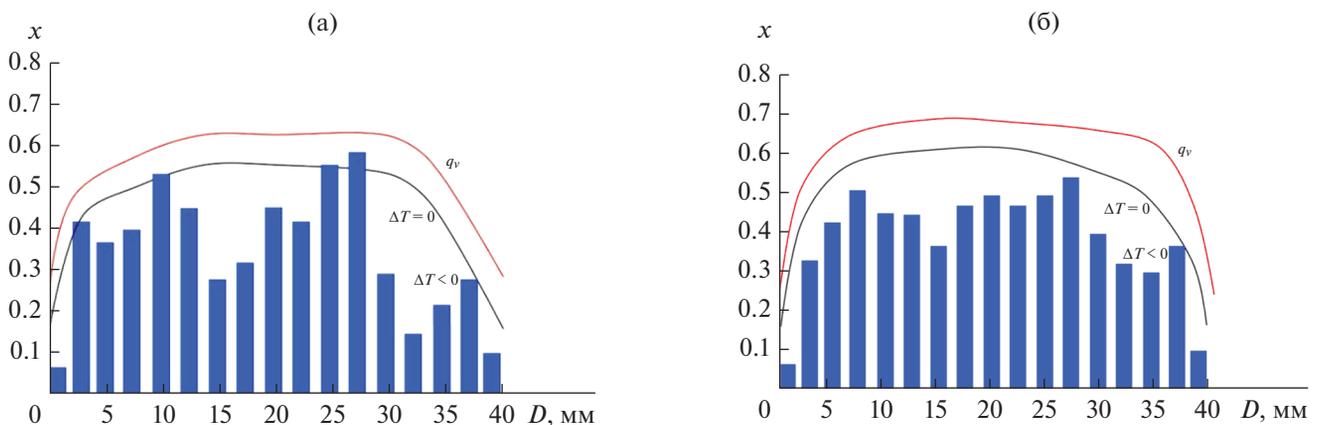


Рис. 4. Распределение массовой доли пара по сечению канала при $L = 100$ мм от начала рабочего участка: (а) – $X_{\text{нач}} = 0.05$, (б) – 0.2; $\tau = 28$ мс.

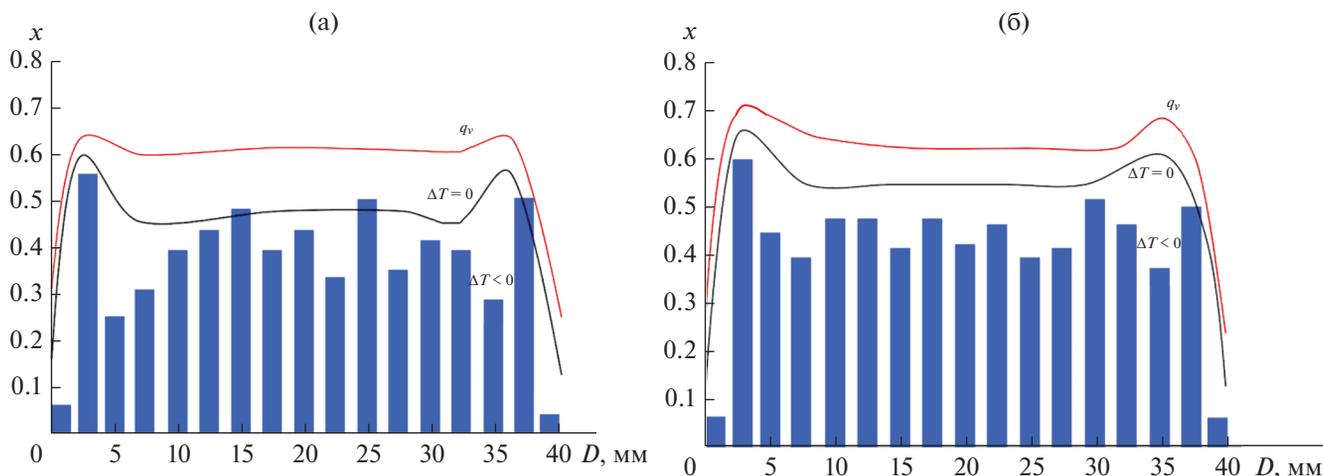


Рис. 5. Распределение массовой доли пара по сечению канала в конце рабочего участка при $L = 355$ мм: (а) – $X_{\text{нач}} = 0.05$, (б) – 0.2 ; $\tau = 87$ мс.

недогрева приводит в обоих случаях к выравниванию распределения пара по сечению. Структура распределения пара при перегреве аналогична случаю отсутствия недогрева, однако разница в паросодержании уже более существенна по сравнению с начальным сечением (рис. 3) и составляет 10%. Во всех случаях (недогрев, отсутствие недогрева, перегрев) минимум паросодержания наблюдается на границах канала.

В конце рабочего участка наблюдается формирование устойчивой структуры парораспределения с минимумами у стенок с последующим максимумом, после которого следует равномерное распределение пара по сечению. В случае начальной массовой доли пара 0.05 структура его распределения характеризуется большей нерегулярностью (рис. 5а) по сравнению с паросодержанием $x = 0.2$ (рис. 5б). Приведенная форма распределения характерна для всех трех рассмотренных случаев, при этом в случае недогрева переход от минимума к максимуму паросодержания у стенок наиболее выражен с последующим снижением этой разницы при переходе к случаю отсутствия недогрева и перегрева.

Известно, что в случае движения двухфазных потоков в трубах могут реализоваться различные режимы течения. Объемные паросодержания в рассматриваемой задаче находятся в диапазоне $0.3 < \phi < 0.8$. Для этого диапазона при свободном всплытии газовой фазы в трубе, заполненной жидкостью, как правило, реализуется снарядный режим течения. Подобный режим течения также наблюдался авторами в экспериментальных исследованиях при движении крупных пузырей в трубах и в зернистой среде, но в условиях свободного всплытия пузыря. В этом случае имеет место сложная форма пузыря в процессе его движения через зернистый слой. Объемное газосодержание

в этих экспериментах в предельном случае составила 0.32, что сопоставимо с рассматриваемым в данной задаче диапазоном.

Однако анализ распределения пара по сечению канала показал, что в нем формируется квазигомогенизированный поток (рис. 3–5) с достаточно однородным распределением пара по всему сечению. Это позволяет сделать вывод, что в рассмотренных в работе условиях при критическом истечении парожидкостного потока через зернистую засыпку снарядный режим течения не реализуется, а зернистый слой приводит к дополнительному перемешиванию потока и повышению его однородности (гомогенизации).

В экспериментах [15, 24] по определению скорости звука в двухфазных потоках в зернистом слое показана возможность реализации в подобном потоке скорости звука, соответствующей низкочастотной скорости звука Ландау [24]. При критическом истечении рассчитаем критическую скорость на основе критического массового расхода, которую рассматриваем как скорость звука парожидкостной среды, связанной с ее сжимаемостью в данном сечении. Расчетные значения скоростей звука для парожидкостных потоков в канале с зернистой засыпкой при начальном давлении 0.9 МПа, приведенные на рис. 6, дополняют данные [24]. Эти значения в численной модели определялись на основе расчетного критического массового расхода путем вычисления средней плотности парожидкостной смеси в выходном сечении трубы и последующего деления значения массового расхода ($\rho w_{\text{кр}}$) на среднюю плотность в выходном сечении. При этом давление парожидкостной смеси в выходном сечении рабочего участка находилось в диапазоне 0.22–0.27 МПа.

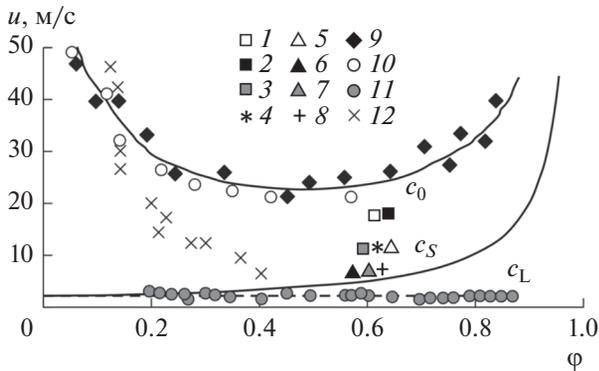


Рис. 6. Скорость акустических возмущений, расчет: канал без засыпки $X_{\text{нач}} = 0.05$ (1) и 0.2 (2); засыпка диаметром 4 (3–5) и 2 мм (6–8) при $X_{\text{нач}} = 0.05$ и недогреве 155 градусов (3, 6), при отсутствии недогрева (4, 7) и тепловом потоке $q = 200 \text{ кВт/м}^2$ (5, 8); c_0 – адиабатная скорость звука в воздушно-водяной смеси при $P = 0.1$ МПа, c_S – термодинамически равновесная скорость звука для парожидкостной смеси при 0.2 МПа, c_L – скорость звука Ландау при 0.1 МПа; данные [24]: воздушно-водяная смесь при 0.1 МПа с засыпкой 8 мм (9) и без засыпки (10); скорость при характерной частоте возмущений 1.5–2.5 Гц (11) и 9–16 Гц (12) для парожидкостной смеси при 0.2 МПа.

Здесь проведено сопоставление расчетных данных с ранее полученными экспериментальными результатами. Видно, что расчетные данные (точки 3–8) лежат в области значений между термодинамически равновесной скоростью звука и замороженной (c_0) [15], при этом точки 1, 2 получены для случая без зернистой засыпки. Об этом же свидетельствуют и экспериментальные результаты, основанные на дисперсионном характере скорости звука. Гипотеза о гомогенизации парожидкостной среды, предложенная в [24], по-видимому, справедлива. Так, в зернистой засыпке расчетные значения скорости звука находятся ближе к равновесной скорости звука (точки 3–8), чем скорости звука в канале без засыпки (точки 1, 2). Это может быть связано с гомогенизацией структуры парожидкостного потока при течении через зернистую засыпку вследствие интенсификации межфазного (жидкость–пар) тепло- и массообмена. Эффект гомогенизации парожидкостной среды в численной модели был продемонстрирован при анализе распределения пара по сечению канала (рис. 3–5).

Как было показано в [24], скорость звука зависит от характерных частот входного возмущения, варьирующихся в диапазоне $2 < f < 9$ Гц [15], что подтверждает дисперсионный характер скорости звука в парожидкостной среде (экспериментальные точки 9–12). Расслоение данных связано с влиянием диаметра частиц, а также, возможно, с дисперсионными эффектами, которые в дальнейшем будут учтены в расчетной модели в явном виде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые результаты численного моделирования, опирающиеся на экспериментальные исследования по критическому истечению парожидкостного потока в канале с шаровой засыпкой. Показано влияние длины слоя, диаметра шаровой засыпки, ее теплофизических свойств и начальных параметров потока на критический массовый расход и соответствующую локальную скорость звука. Приведена оценка коэффициента скольжения фаз в зависимости от начальной массовой доли пара в смеси. Зависимость демонстрирует резкий рост в области массовой доли пара до 0.05 с последующим монотонным убыванием, которое может быть связано с переходом к эмульсионному режиму течения. Применение расчетной модели в трехмерной постановке позволило впервые получить распределение паросодержания в канале. Получено распределение пара по сечению канала в трех характерных точках рабочего участка, для случаев недогрева зернистой засыпки, температуре насыщения и перегрева частиц засыпки. Показано, что зернистая засыпка в канале ведет к гомогенизации парожидкостного потока. Переход от недогрева к перегреву зернистой засыпки приводит к усилению парообразования и гомогенизации среды. В распределении пара по сечению наблюдается минимум паровой фазы у стенки трубы с последующим скачкообразным ростом, что может говорить о наличии пленки жидкости на поверхности трубы. На основе результатов численного моделирования проведена оценка скорости звука на выходе из канала с шаровой засыпкой, значения которой лежат в области между термодинамически равновесной и замороженной скоростями звука, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Расслоение экспериментальных данных связано с влиянием диаметра частиц, а также, возможно, с дисперсионными эффектами, которые в дальнейшем будут учтены в расчетной модели наряду с гидравлическими потерями в явном виде.

Статья подготовлена в рамках выполнения базовой части государственного задания ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет» (проект АААА-А20-120092190052-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вараксин А.Ю.* Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков: проблемы и достижения (Обзор) // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 421.
2. *Назанский С.Л., Солохин А.В.* Влияние температурного режима реактора на величину рециркулирующего потока // Тонкие хим. технологии. 2019. Т. 14. № 5. С. 31.
3. *Нигматулин Б.И., Сопленков К.И.* Исследование нестационарного истечения вскипающей жидко-

- сти из каналов в термодинамически неравновесном приближении // ТВТ. 1980. Т. 18. № 1. С. 118.
4. *Travis J.R., Piccioni Koch D., Breitung W.* A Homogeneous Non-equilibrium Two-phase Critical Flow Model // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. № 22. P. 17373.
 5. *Boccardi G., Bubbico R., Celata G.P., Mazzarotta B.* Two-phase Flow Through Pressure Safety Valves. Experimental Investigation and Model Prediction // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 60. № 19. P. 5284.
 6. *Wilkening H., Baraldi D.* CFD Modelling of Accidental Hydrogen Release from Pipelines // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. № 13. P. 2206.
 7. *Сорокин В.В.* Расчет теплоотдачи засыпки шаровых тепловыделяющих элементов к двухфазной жидкости // ТВТ. 2008. Т. 46. № 4. С. 575.
 8. *Chandra V., Peters E., Kuipers J.* Direct Numerical Simulation of a Non-isothermal Non-adiabatic Packed Bed Reactor // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123641>
 9. *Авдеев А.А.* Устойчивость скачков вскипания // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 769.
 10. *Smorchkova Y.V., Varava A.N., Dedov A.V., Komov A.T.* Experimental Study of Fluid Dynamics in the Pebble Bed in a Radial Coolant Flow // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 754. № 11. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/754/11/112008>
 11. *Тауров Э.А., Покусаев Б.Г., Быкова С.М.* Критическое истечение парожидкостного потока через слой шаровых частиц // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 277.
 12. *Тауров Э.А., Таурова Е.В., Хан П.В.* Газодинамическая модель критического и докритического истечения пароводяной смеси через слой шаровых частиц // *Вестн. ИРГТУ*. 2018. Т. 22. № 9. С. 162.
 13. *Нигматуллин Р.И.* Динамика многофазных сред. Ч. 2. М.: Наука, 1987. 360 с.
 14. *Tairov E.A., Khan P.V.* Hydraulic and Gas-dynamic Models of a Steam-water Mixture Flow in a Granular Bed // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. 1382. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1382/1/012101>
 15. *Покусаев Б.Г., Тауров Э.А., Гриценко М.Ю.* Распространение возмущений давления в пористой среде при фильтрации двухфазного потока // ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 947.
 16. *Губайдуллин А.А., Ивандеев А.И., Нигматуллин Р.И.* Исследование нестационарного истечения вскипающей жидкости в термодинамически равновесном приближении // ТВТ. 1978. Т. 6. № 3. С. 556.
 17. *Bartosiewicz Y., Seynhaeve J.-M., Serre G.* Delayed Equilibrium Model and Validation Experiments for Two-Phase Choked Flows Relevant to LOCA // *NURETH-14 The 14th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermalhydraulics*. Toronto. Canada. 2011. P. 1.
 18. *Авдеев А.А., Пехтерев В.П., Сиренко Е.И.* Расчет критического расхода вскипающей жидкости в рамках модели гомогенного равновесного потока // *Атомная энергия*. 1987. Т. 63. № 1. С. 61.
 19. *De Lorenzo M., Lafon Ph., Seynhaeve J.-M., Bartosiewicz Y.* Benchmark of Delayed Equilibrium Model (DEM) and Classic Two-phase Critical Flow Models Against Experimental Data // *Int. J. Multiphase Flow*. 2017. V. 92. P. 112.
 20. *Bartosiewicz Y., Seynhaeve J.-M.* Delayed Equilibrium Model (DEM) of Flashing Choked Flows Relevant to LOCA and Implementation in System Codes // *ICONE22: 22nd Int. Conf. on Nuclear Engineering*. Prague. Czech Republic. 2014. P. 1.
 21. *Monaghan J.J.* Smoothed Particle Hydrodynamics // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. P. 1703.
 22. *Pütz M., Nielaba P.* Effects of Temperature on Spinodal Decomposition and Domain Growth of Liquid-vapor Systems with Smoothed Particle Hydrodynamics // *Phys. Rev. E*. 2015. V. 91. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.032303>
 23. *Филиппов Г.А., Гришанин Е.И., Кондитеров М.В., Мастюкин В.П., Трубачев В.М., Фальковский Л.Н., Фонарев Б.И., Момот Г.В.* Экспериментальное исследование работоспособности защитных оболочек микротрещин применительно к условиям тяжелых аварий легководных реакторов // *Атомная энергия*. 2007. Т. 103. № 5. С. 302.
 24. *Покусаев Б.Г., Тауров Э.А., Васильев С.А.* Скорость низкочастотных волн давления в парожидкостной среде с неподвижным слоем шаровых частиц // *Акуст. журн.* 2010. Т. 56. № 3. С. 341.

УДК 536.24

ТЕПЛОПЕРЕНОС В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ: СОГЛАСОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИМПУЛЬСНЫХ И СТАЦИОНАРНЫХ ОПЫТОВ

© 2021 г. С. Б. Рютин¹, П. В. Скрипов¹, *¹Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: pavel-skripov@bk.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 02.06.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Работа посвящена обобщению результатов импульсных опытов, сопровождающихся мощным тепловыделением в жидкостях при сверхкритическом давлении. Характерная продолжительность нагрева изменялась в пределах 10^{-3} – 10^{-2} с, плотность теплового потока через поверхность зонда повышалась вплоть до 10 МВт/м². Параметрами при обсуждении служили скорость пересечения окрестности критической температуры и давление, отнесенное к критическому давлению. Результаты, полученные для системы “нагреватель–зонд/сверхкритический флюид” и основанные исключительно на сопоставлении первичных данных, свидетельствуют о пороговом уменьшении интенсивности теплопереноса в окрестности критической температуры. Целью обобщения является выбор относительно простого подхода для согласования результатов импульсных экспериментов с критическими аномалиями теплофизических свойств, получаемыми в условиях стационарных экспериментов. Предполагается, что градиент температуры и наличие теплоотдающей поверхности могут служить факторами, подавляющими крупномасштабные флуктуации в импульсно нагреваемой системе, приводя к “сглаживанию” критических аномалий.

DOI: 10.31857/S0040364421010129

ВВЕДЕНИЕ

Принципиальной задачей производства электроэнергии в ядерной энергетике является исключение аварийных ситуаций. В полной мере это относится и к разрабатываемым энергоблокам со сверхкритическими теплоносителями [1, 2]. Действительно, перспективы сверхкритических флюидов (СКФ) обоснованны, поскольку при сверхкритических давлениях (СКД) невозможен кризис кипения, что позволяет за счет повышения температуры сверхкритического теплоносителя получить прирост термического КПД. (Здесь не учитывается возможность растворения в базовом флюиде летучих примесей (например, газов), сопровождаемая расширением области двухфазных состояний.) Более того, теплофизическим свойствам флюидов свойствен экстремальный тип поведения непосредственно в околоскритической области [2–5].

Тем не менее режим ухудшенной теплоотдачи, проявляющийся именно при превышении плотностью теплового потока некоторого уровня, связанного со среднемаксимальной скоростью, делает эти перспективы не столь очевидными. Режим ухудшенной теплоотдачи, обнаруженный более 50 лет назад [6], продолжает оставаться препятствием для применения СКФ в процессах, допускающих мощное локальное тепловыделение. Следуя [1],

отметим, что с теплофизической точки зрения “одной из важнейших является проблема надежного расчета теплоотдачи воды СКД в активной зоне и определения безопасной области тепловых нагрузок, в пределах которой исключается возможность перехода в режим ухудшенной теплоотдачи”. Получение экспериментальных данных при больших плотностях теплового потока, в том числе превышающих освоенные в стационарных опытах значения, может способствовать решению этой задачи.

Для осуществления данного исследования принципиальное значение имеет выяснение особенностей тепловой проводимости вязкого подслоя в условиях мощного локального тепловыделения. Знание этих особенностей подскажет “границы влияния” пиков теплофизических свойств на тепловую проводимость [7] сверхкритического флюида при расширении области изменения плотности теплового потока и приведенного давления. В последние годы сложилась парадоксальная ситуация, когда представления о пиках теплофизических свойств, известные из стационарных измерений и закрепленные в новых табличных стандартах [8], мирно сосуществуют с результатами импульсных опытов, поставленных в условиях мощного тепловыделения. Эти результаты, полученные для системы

“зонд/СКФ” в рамках быстродействующей методики [9, 10] и основанные исключительно на сопоставлении первичных данных, свидетельствуют о пороговом уменьшении интенсивности теплопереноса в окрестности критической температуры [10–15].

Объяснение такой ситуации представляет фундаментальную научную задачу. Цель настоящей работы состоит в обобщении результатов импульсных экспериментов, поставленных в условиях мощного тепловыделения. Параметрами при обсуждении служат скорость пересечения окрестности критической температуры и давление, отнесенное к критическому давлению. Цель обобщения – выбор относительно простого подхода для согласования результатов импульсных экспериментов с “пиками” теплофизических свойств, получаемыми в условиях стационарных экспериментов.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Благодаря аномальному поведению теплофизических и кинетических свойств вещества в околокритической области, сверхкритические флюиды привлекли пристальное внимание как в плане общенаучного интереса, так и ввиду многообразия их технологического применения в промышленных процессах [1, 2, 16, 17]. По сумме факторов эту область относят к “a very delicate state of matter” [18]. С точки зрения экспериментаторов, данное обстоятельство означает повышение требований как к методике измерений первичных величин, так и к согласованию условий эксперимента с требованиями идеальной модели, применяемой для пересчета первичных величин в значения тепловых свойств вещества [19]. В этой связи уместно отметить некоторые пионерские исследования теплофизических свойств флюидов в околокритической области [3, 20–23]. Результаты этих исследований сформировали основу для качественного скачка в понимании критических явлений и создали стимул для переосмысления результатов, полученных на рубеже XIX и XX веков [24].

К настоящему времени применительно к теплопереносу в СКФ сформулированы следующие общепринятые положения [3–5]:

- теплоемкость имеет четкий максимум на сверхкритических изобарах [21];
- теплопроводность показывает аналогичное поведение, но в меньшем масштабе, чем теплоемкость [22];
- коэффициент теплоотдачи имеет максимум в ближней СКД-области [23].

Принято считать, что существование пиков обязано своей природой крупномасштабным флуктуациям, а также (в третьем случае) повы-

шенной конвективной подвижности. Действительно, этот набор соображений формирует основу для ожидания “усиления теплообмена” (“heat transfer enhancement” в англоязычной литературе), упоминаемого в научной литературе. Однако результаты измерений при повышении плотности теплового потока выявили следующую проблему: пик коэффициента теплоотдачи уменьшается с увеличением плотности [3, 15, 23, 25]. В результате наблюдалось следующее противоречие. Отведение небольших тепловых потоков, соответствующих небольшим перепадам температур, при которых “работает” пик, не является проблемой, требующей инженерного решения. Проблема, стоящая перед инженерами, заключается в безопасном отведении мощных тепловых потоков. Таким образом, обоснование использования сверхкритической воды в перспективных программах атомной энергетики оказалось не столь очевидным и должно стать предметом дальнейшего изучения.

Суть импульсных опытов состояла в быстром изобарном переводе сжатой жидкости в область сверхкритических температур в широком диапазоне сверхкритического давления от 1 до $(2-7)p_c$. Характерное время нагрева составляло единицы миллисекунд, что соответствовало толщине прогретого слоя в единицы микрометров. Результаты предоставили информацию по теплопереносу в условиях преобладания механизма тепловой проводимости. Они указывают на пороговое уменьшение интенсивности теплопереноса в окрестности критической температуры [10–15]. Отметим два момента, присущих данному подходу и имеющих ключевое значение для обсуждаемого вопроса:

- 1) полученный пространственный масштаб является хорошим приближением именно для вязкого подслоя;
- 2) временной масштаб позволяет практически исключить из обсуждения влияние эффектов гравитации и конвективной неустойчивости, являющихся “бичом” измерений теплопроводности вблизи критической точки.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Предметом обсуждения в данной работе является поведение пограничного слоя сверхкритического теплоносителя, точнее его вязкого подслоя. В режиме тепловой проводимости свойства вязкого подслоя определяют теплоперенос в целом. В основе представленных выше “общепринятых положений” лежат данные, полученные, как правило, в стационарных условиях. Как следствие, такие данные не несут непосредственную информацию о физической картине процессов в пограничном слое, открывая широкое поле для гипотез, иногда противоречащих друг другу (см. об-

суждение в [3]). Таким образом, известная картина явлений переноса в СКФ не является полной. А именно, картина, отвечающая случаю мощного тепловыделения в сверхкритической воде (СКВ), противоречит картине, характерной для стационарного случая. Это обстоятельство послужило мотивацией сопоставления результатов стационарных и импульсных экспериментов и согласования представлений, основанных на этих подходах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для изучения нестационарного теплопереноса в СКФ был применен метод управляемого импульсного нагрева проволочного зонда – термометра сопротивления [9, 10]. Метод основан на использовании устройства выбора функции нагрева в сочетании с устройством записи соответствующей функции отклика во всем диапазоне нагрева. Параметры мощности нагрева $P(t)$ определяются условиями задачи. С практической точки зрения наиболее значимыми частными случаями являются режимы постоянной мощности нагрева и ее ступенчатого изменения. Соответственно, функция отклика выступает результирующим профилем нагрева $T(t)$ для заданной функции $P(t)$, как показано кривыми 1 и 2 на рис. 1.

В таких условиях регистрируемое в опыте изменение температуры зонда $T(t)$ при заданном режиме нагрева может быть напрямую соотнесено с изменением теплофизических свойств вещества. Изменяя в серии последовательных импульсов внешний параметр (в данном случае давление), можно наблюдать изменение картин теплопереноса, связанных с изменением внешнего параметра, при до- и сверхкритических температурах. Важно, что сообщенная зонду энергия Pt воспроизводится с достаточной точностью для всей серии. Данное обстоятельство служит основанием для перехода к относительному режиму измерения теплового отклика. Такой переход позволяет пренебречь рядом систематических погрешностей, присущих абсолютному режиму нестационарного зондового метода [10, 26].

В качестве зонда использована платиновая проволока диаметром 20 мкм. Характерное время тепловой релаксации зонда составляет 1 мкс. Это обстоятельство делает его практически безынерционным при характерных временах нагрева 10^{-3} с и позволяет генерировать кратковременные режимы нагрева, недоступные при использовании традиционных методов. Кроме того, при рабочей длине зонда 1–2 см из-за малой площади его поверхности удается получить большие плотности теплового потока при сравнительно небольшом уровне подводимой мощности. В обсуждаемых опытах с водой плотность теплового потока достигала 10 МВт/м^2 .

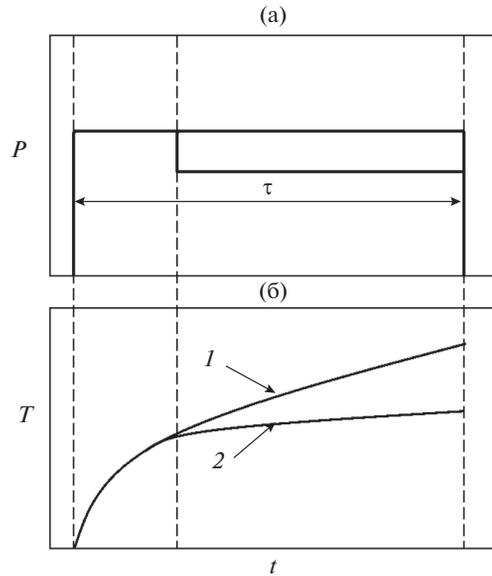


Рис. 1. Схема эксперимента по импульсному нагреву: мощность нагрева P (а) и соответствующая зависимость среднемаховой температуры зонда T от времени (б): 1 – режим постоянной мощности, 2 – ступенчатый режим; τ – полная длительность импульса.

Процедура управления основана на применении пропорционально-интегрально-дифференциального контроллера (ПИД-регулятора), использующего отрицательную обратную связь

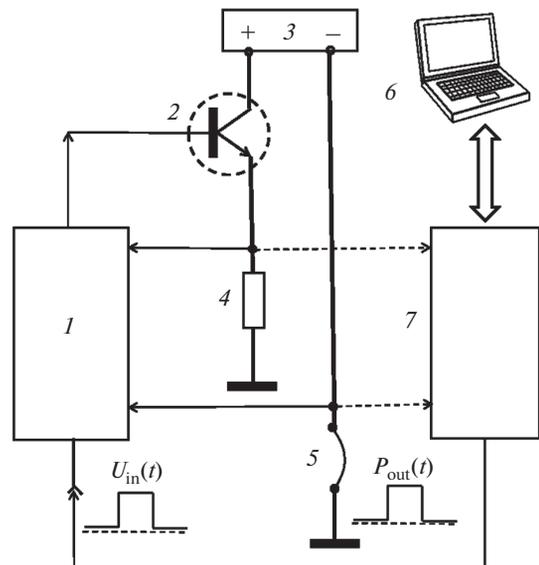


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – ПИД-регулятор мощности; 2 – блок управления питанием; 3 – источник питания, гальванически развязанный относительно “земли”; 4 – точный резистор для измерения тока в цепи зонда; 5 – проволочный зонд, соединенный с резистором 4 последовательно; 6 – компьютер; 7 – аналого-цифровой/цифроаналоговый (АЦП/ЦАП) блок.

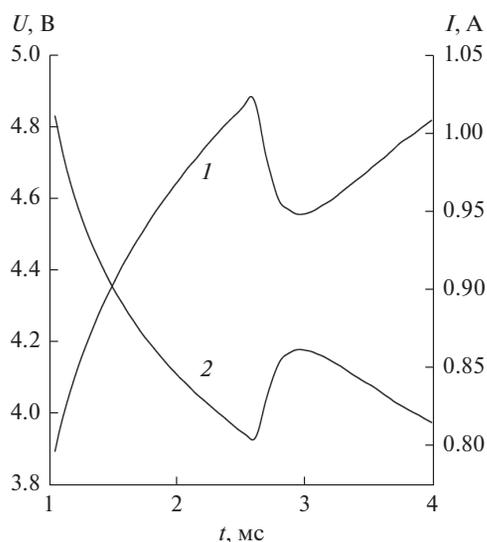


Рис. 3. Необработанные сигналы о падении напряжения на зонде (1) и токе в цепи зонда (2) в эксперименте с этанолом: возмущения кривых — процесс спонтанного вскипания этанола, сосредоточенный во времени и по температуре.

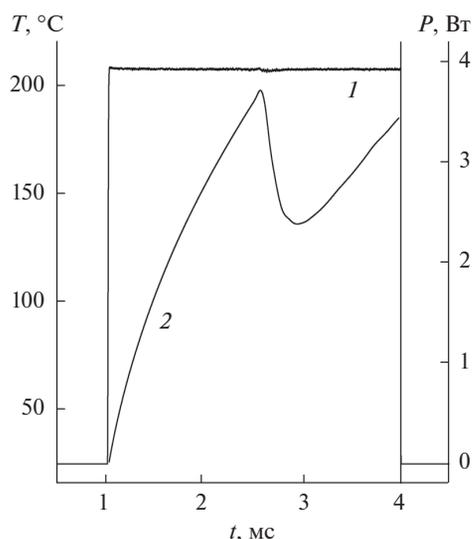


Рис. 4. Расчетные массивы данных по мощности (1) и температуре (2) зонда как функций времени: первичные данные см. на рис. 3.

(рис. 2). Основные принципы, применяемые в алгоритме управления для ПИД-регулятора, заключаются в следующем. Мощность $P_{\text{out}}(t)$, подаваемая на зонд, пропорциональна задаваемому напряжению $P_{\text{out}}(t) = nU_{\text{in}}(t)$, где n — постоянный коэффициент. Первичными величинами в экспериментах служили падения напряжения на зонде и на точном резисторе. По этим данным и данным стандартной градуировки платиновых термометров рассчитывалась средняя температура

зонда $T(t)$ при заданном значении мощности нагрева.

Этих данных достаточно для расчета плотности теплового потока через поверхность зонда

$$q(t) = (P - P_{\text{Pt}})/(\pi dl),$$

являющейся наиболее важной переменной в нестационарных экспериментах по теплопереносу с существенным изменением температуры вещества, и коэффициента теплоотдачи вещества

$$k(t) = q(t)/\Delta T(t)$$

для любого момента времени t . Обратная величина

$$R_{\lambda}(t) = \Delta T(t)/q(t)$$

служит тепловым сопротивлением вещества при заданном режиме тепловыделения. Здесь d и l — диаметр и длина зонда; $\Delta T(t)$ — температурный напор; $P_{\text{Pt}}(t)$ — доля мощности, затрачиваемая на нагрев зонда.

Первичные данные записываются с помощью двух 16-битных АЦП, работающих параллельно и обеспечивающих разрешение на уровне 2.5 мВ. Такой уровень является достаточным для данной задачи. В качестве примера на рис. 3 и 4 представлены регистрируемые в опыте и рассчитанные на их основе данные. В процессе нагрева падение напряжения на зонде и ток в цепи зонда существенно изменяются. Тем не менее система управления поддерживает мощность, рассеиваемую на зонде, с хорошей точностью — не ниже 99.8%. Резкий излом на графиках в окрестности 2.5 мс соответствует началу спонтанного вскипания [27] этанола, перегретого относительно линии равновесия жидкость—пар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее важные результаты, полученные в масштабе малых значений размера и времени, можно сформулировать следующим образом. Во-первых, при быстром переходе между состояниями сжатой жидкости и сверхкритического флюида вдоль изобары был обнаружен эффект порогового уменьшения интенсивности теплопереноса через поверхность зонда. Эффект был более выраженным при давлениях p , близких к критическому давлению p_c . Во-вторых, для всех исследованных веществ обнаруженный эффект наблюдался в области приведенных давлений p/p_c от 1 до 3 и полностью исчезал в окрестности $p/p_c = 3$, (в качестве примера см. рис. 5). Здесь измерения проводились в режиме постоянной мощности в сверхкритической области, давление служило параметром.

Это наблюдение противоречит не только картине теплопереноса, характерной для стационарного случая, но и предсказаниям теории критических явлений. В этой связи в качестве первого

шага для согласования результатов импульсных и стационарных экспериментов был выбран следующий подход. Принято решение постепенно увеличивать длительность импульса в измерениях, вплоть до появления признаков конвекции, тем самым уменьшая разрыв между обсуждаемыми условиями экспериментов. В настоящих экспериментах по импульсному нагреву продолжительность пересечения температурной области, соответствующей пику изобарной теплоемкости, составляла 0.1 мс по порядку величины. Принимая во внимание быстротечность нагрева, важно было поставить специальный опыт, состоящий в систематическом увеличении времени пересечения температурной области, представляющей интерес.

Объектом изучения служила вода при давлении 25 МПа. Выбор давления обусловлен тем, что именно значение 25 МПа фигурирует в большинстве проектов Generation IV [2]. В этих проектах подразумевается выявление и использование возможностей, связанных с наличием пика изобарной теплоемкости. Поскольку условия переноса тепла в данном исследовании нестационарные, авторы ориентировались не на пик теплоемкости c_p , а на связанный с ним пик тепловой активности $b = (\lambda \rho c_p)^{0.5}$. На рис. 6 приведен график тепловой активности воды, отнесенной к ее значению b_0 при температуре 345°C. Пик b/b_0 сосредоточен в интервале температур шириной около 14 К. Соответственно, при прохождении в процессе нагрева этого интервала (374–388°C) “должно” наблюдаться явление локального усиления теплообмена. Предыдущие эксперименты не зафиксировали такого явления. В данном эксперименте было осуществлено снижение темпа нагрева в обсуждаемой области температур. Действительно, установка (см. рис. 2) позволяет ступенчато изменять мощность на любом участке импульса [28].

Нагрев осуществлен следующим образом: первые 5 мс производился сравнительно быстрый нагрев, одинаковый для всех импульсов, до температуры 270°C; затем мощность снижалась и подбиралась длительность второй части нагрева так, чтобы конечная температура оказалась примерно 500°C. В представленных экспериментах удалось снизить скорость прохождения интересующего диапазона температур на порядок величины по сравнению с предыдущим случаем [12, 14, 15]. Дальнейшее увеличение времени прохождения дало аналогичный результат, но уже на фоне признаков свободно-конвективного теплопереноса, сопровождающего критический переход (рис. 7). Никакого влияния пика тепловой активности на нестационарный теплоперенос обнаружено не было.

Подобные эксперименты были проведены не только с водой, но и с жидкостями различной хи-

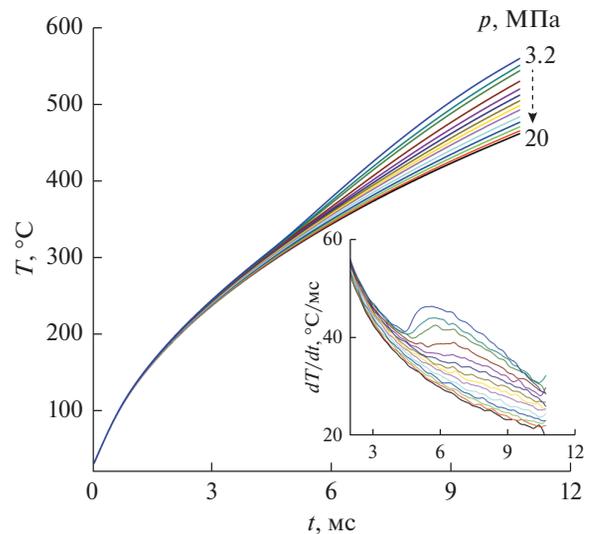


Рис. 5. Кривые нагрева зонда и их производные по времени dT/dt (на вставке) для малонового диэтилового эфира, $p_c \approx 3.0$ МПа.

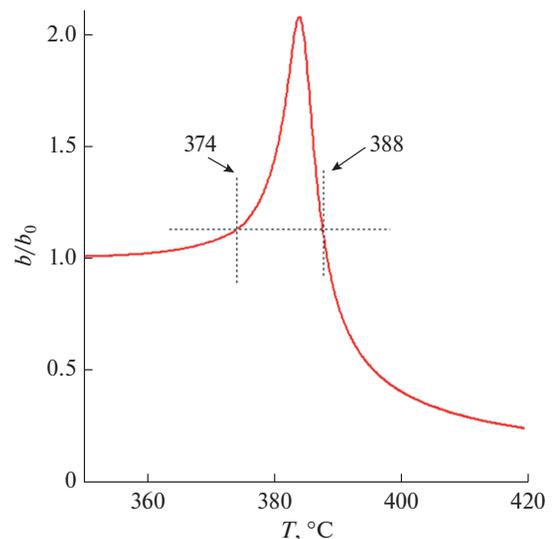


Рис. 6. Тепловая активность b воды в зависимости от температуры при давлении 25 МПа, отнесенная к базовому значению b_0 при более низком значении температуры 345°C согласно данным работы [8].

мической природы. Во всех случаях наблюдались одинаковые результаты, характерные для малого масштаба времен и размеров. Данное обстоятельство свидетельствует о достаточно высокой степени универсальности результатов, отмеченных в начале раздела. По-видимому, поведение большинства индивидуальных жидкостей в условиях мощного локального тепловыделения однотипно, и вода не является в этом смысле исключением. Отметим, что и для растворов с неограниченной растворимостью картины теплопереноса подобны таковым для индивидуальных веществ [15].

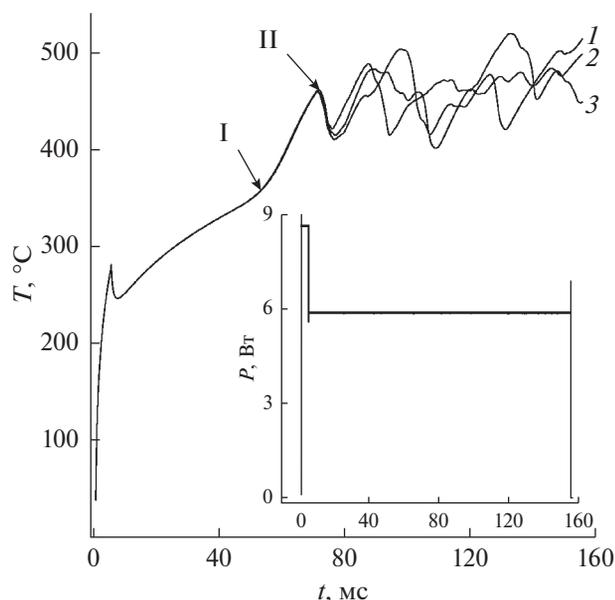


Рис. 7. Последовательные импульсы нагрева воды по изобаре 23 МПа (1–3) при выбранном режиме мощности (на вставке): стрелками обозначены моменты сверхкритического перехода (I) и начала свободноконвективного переноса (II).

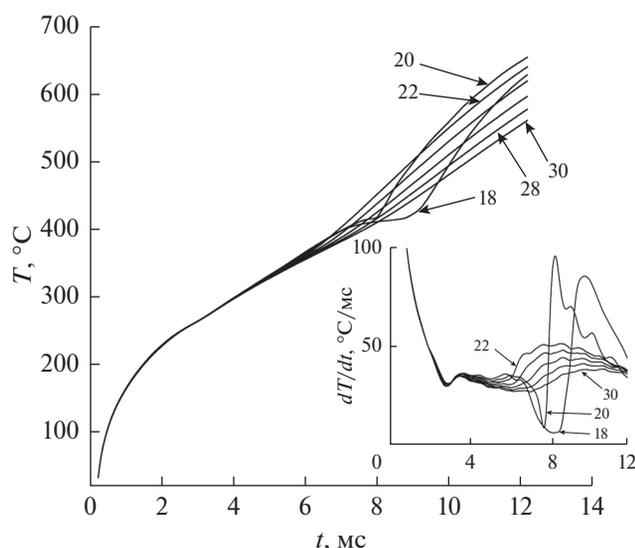


Рис. 8. Кривые нагрева зонда и их производные по времени dT/dt (на вставке) для раствора (0.9 вода + 0.1 ППГ-425) при указанных давлениях от 18 до 30 МПа, $p_c \approx 21$ МПа.

Совсем другая картина теплопереноса наблюдается для растворов с ограниченной совместимостью компонентов в области не вполне устойчивых состояний. Рассмотрим в качестве примера водный раствор полипропиленгликоля (ППГ-425). Фазовая диаграмма этого раствора характеризуется нижней критической температурой растворения (LCST) в окрестности температуры 50°C

[29]. Начальная температура раствора T_0 выбиралась в области его абсолютно устойчивых состояний, $T_0 < T_{LCST}$. В ходе нагрева происходило пересечение области метастабильных состояний, заключенной между линией равновесия жидкость–жидкость и диффузионной спиноподалью [30], и, вероятно, проникновение в область неустойчивых состояний за спиноподалью. При заданной мощности нагрева $P(t)$ этот процесс сопровождался отчетливым и воспроизводимым тепловым эффектом в окрестности 2.5 мс, практически не зависящим от давления (рис. 8). Дальнейший ход нагрева демонстрирует переход в сверхкритический режим между изобарами 20 (спонтанное вскипание, усиление теплопереноса) и 22 МПа (закритический переход, ухудшение теплопереноса), что близко к критической изобаре чистой воды. Обнаруженный эффект свидетельствует о нарушении однородности раствора. Его детальная расшифровка станет предметом будущей работы.

Ранее было установлено, что эффект порогового уменьшения интенсивности теплопереноса усиливается при приближении сверху к критическому давлению ($p/p_c \rightarrow 1$), а его разрешение прекращается при $p/p_c \rightarrow 3p_c$. Столь большая протяженность эффекта по оси давлений резко контрастирует с известными результатами экспериментов по измерению термодинамических свойств вещества в окрестности критической точки. Подобный результат было трудно предсказать заранее.

В то же время он не является уникальным. Аналогичный результат был отмечен Д.Ю. Ивановым на примере теплопроводности аммиака [31]. В частности, при обработке первичных данных измерений теплопроводности [32] и данных по статическому рассеянию света [33] им было обращено внимание на то обстоятельство, что немонотонность хода теплопроводности (в зависимости от плотности) в окрестности критической изохоры отчетливо прослеживается весьма далеко от критической точки ($T > T_c$), фактически на удалении в сто градусов. Выяснение конкретных механизмов, передающих влияние критической точки на статические и динамические характеристики вещества на существенном удалении от нее, отнесено Д.Ю. Ивановым к ключевым вопросам, определяющим понимание природы критических явлений [31]. В несколько другой формулировке этот вопрос был поставлен более 50 лет тому назад М. Грином, председателем оргкомитета знаковой для обсуждаемых здесь явлений Вашингтонской конференции [34].

Весьма информативным компонентом обсуждения служит то обстоятельство, что сигналы-отклики в экспериментах с чистыми жидкостями не содержат никаких особенностей в области давле-

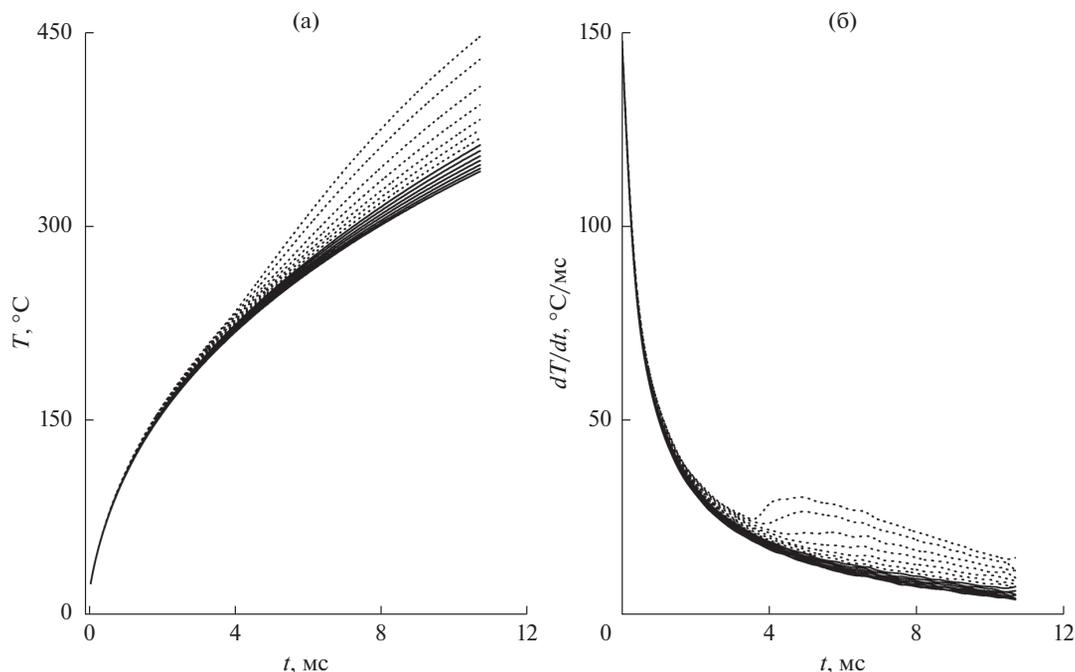


Рис. 9. Кривые нагрева зонда (а) и их производные по времени dT/dt (б) для изопропанола при $p_c \approx 4.9$ МПа: значения p/p_c от 1.02 до 6.0 служат параметром, пунктир — изобары в интервале $(1-3)p_c$, чувствительность к изменениям давления при $p < 3p_c \sim 0.05$ МПа, при $p > 3p_c - 0.1$ МПа.

ний, превышающих $3p_c$ [14, 15]. Картина теплопереноса в этой области напоминает картину для слабо сжимаемой докритической жидкости. На рис. 9 это утверждение продемонстрировано на примере изопропанола. В области $p > 3p_c$ сигналы-отклики отражают естественную тенденцию к увеличению тепловой активности вещества с давлением. Для наглядности сигналы-отклики для изобар в интервале $(1-3)p_c$ даны пунктиром. Найденные в заданных условиях эксперимента результаты по тепловой проводимости СКФ выглядят с учетом отмеченных выше “общепринятых положений” парадоксально. Действительно, как только были созданы нестационарные условия на фоне значительных градиентов физических переменных, что эквивалентно малым характерным временам и размерам, СКФ изменил свое “привычное лицо”.

Попытки понять физическую природу обнаруженного явления приводят к вопросу о структуре СКФ. По-видимому, именно структурный фактор становится основной причиной порогового снижения интенсивности теплопереноса, отчетливо проявившегося в данных экспериментах. Общепринято, что в ближней сверхкритической области вещество теряет структурную однородность. В рамках данного обсуждения важен тот факт, что появляются области повышенной и пониженной плотности [35, 36]. В таких условиях при описании теплопереноса на первый план вы-

ходит микрогетерогенность СКФ. Укажем два обстоятельства, непосредственно связанные с обсуждаемой проблемой. Во-первых, области пониженной плотности хуже отводят тепло, что эквивалентно частичному осушению теплоотдающей поверхности [37]. Предположим в плане дискуссии, что это обстоятельство является фундаментальным фактором появления режима ухудшенной теплоотдачи. Во-вторых, практически любое нарушение однородности системы, согласно экспериментальному опыту (см., например, [38, 39]), служит дополнительным препятствием для теплопереноса и, как следствие, обуславливает снижение его интенсивности относительно формальной экстраполяции вдоль рабочей изобары.

С другой стороны, эти факторы не способны поколебать доминирующую роль пиков термодинамических и транспортных свойств (если они действительно проявляются в представленных условиях экспериментов). Целесообразно предположить, что вещество, попадая в область оклокритических значений температуры и давления, задаваемых в импульсных экспериментах, не переходит в критическое состояние в обычном понимании этого термина. Действие градиента температуры (следовательно, и других переменных) и наличие теплоотдающей поверхности в импульсно нагреваемых системах могут служить факторами, подавляющими крупномасштабные

флуктуации, приводя к “сглаживанию” критических аномалий свойств системы.

Нельзя также исключить существование механизма, аналогичного известному пистон-эффекту [40–42], когда вблизи критической температуры образуется температурная волна, которая быстро удаляется от поверхности нагревателя по адиабатическому сценарию. Волна оставляет горячую среду за своим фронтом, создавая естественное тепловое сопротивление в пограничном слое. Проверка этой гипотезы потребует дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение быстродействующей методики изучения сверхкритического теплопереноса привело к неожиданным результатам, способным повлиять на направление будущих исследований по этой теме. Малое время тепловой релаксации зонда позволило выявить картины теплопереноса при малых характерных временах и размерах, а также при высоких плотностях теплового потока. Это обстоятельство может иметь важное значение для уточнения природы режима ухудшенной теплоотдачи, запуск которого “привязан” к определенному порогу именно по плотности теплового потока. В рамках этого подхода практически исключено влияние двух основных факторов, осложняющих изучение тепловой проводимости в СКФ. В результате, при быстром переходе по изобаре от сжатой жидкости к СКФ был обнаружен эффект порогового снижения интенсивности теплопереноса и определена сфера его влияния вдоль оси значений p/p_c . Таким образом, были найдены условия эксперимента, сопровождающиеся подавлением крупномасштабных флуктуаций и, как следствие, сглаживанием критических аномалий свойств. Удивительно, что этот эффект, весьма важный для понимания сущности сверхкритического теплопереноса, не получил четкого отклика в течение семи лет с момента первых публикаций [10–12].

Окончательное решение проблемы “мирного сосуществования” обнаруженного эффекта с пиками теплофизических свойств в околоскритической области, известными из стационарных измерений, пока не найдено. Граница между двумя областями переменных с характерным поведением свойств сверхкритического флюида также не определена. Для решения этой проблемы необходимо объединить усилия теплофизического сообщества.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00115). Мы благодарим профессора Яна В. Зенгерса (Jan V. Sengers, Distinguished Research Professor, University of Maryland) за полезные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курганов В.А., Зейгарник Ю.А., Яньков Г.Г., Маслакова И.В. Теплообмен и сопротивление в трубах при сверхкритических давлениях теплоносителя: итоги научных исследований и практические рекомендации. М.: Изд-во ООО “Шанс”, 2018. 304 с.
2. Кириллов П.Л. Водоохлаждаемые реакторы на воде сверхкритических параметров // Теплоэнергетика. 2008. Т. 55. № 5. С. 2.
3. Sengers J.V. Behavior of Viscosity and Thermal Conductivity of Fluids near the Critical Point // Conf. Proc. “Phenomena in the Neighbourhood of Critical Points” / Eds. Green M.S., Sengers J.V. Washington: NBS Misc. Publ. 273, 1966. P. 165.
4. Холл У., Джексон Дж. Теплообмен вблизи критической точки. В кн.: Теплообмен (достижения, проблемы, перспективы). Пер. с англ. под ред. Петухова Б.С. М.: Мир, 1981. С. 106.
5. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
6. Шицман М.Е. Ухудшенные режимы теплоотдачи при закритических давлениях // ТВТ. 1963. Т. 1. № 2. С. 267.
7. Winterton R.H.S. Early Study of Heat Transfer: Newton and Fourier // Heat Transf. Eng. 2001. V. 22. P. 3.
8. Wagner W., Pruß A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 387.
9. Rutin S.B., Skripov P.V. Investigation of Not Fully Stable Fluids by the Method of Controlled Pulse Heating. 1. Experimental Approach // Thermochim. Acta. 2013. V. 562. P. 70.
10. Рютин С.Б., Скрипов П.В. Теплоперенос при сверхкритических параметрах импульсно нагреваемой жидкости // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013. Т. 8. № 1. С. 87.
11. Rutin S.B., Skripov P.V. Heat Transfer in Supercritical Fluids under Pulse Heating Regime // Int. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 57. № 1. P. 126.
12. Рютин С.Б., Ямпольский А.А., Скрипов П.В. Теплоперенос в сверхкритической воде при импульсном изобарном нагреве // ТВТ. 2014. Т. 52. № 3. С. 481.
13. Rutin S.B., Volosnikov D.V., Skripov P.V. Heat Transfer under High-Power Heating of Liquids. 3. Threshold Decrease of Heat Conduction in Supercritical Region // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 91 P. 1.
14. Rutin S.B., Yampol'skii A.D., Skripov P.V. Heat Transfer in Supercritical Fluids. Going to Microscale Times and Sizes. In: Advanced Applications of Supercritical Fluids in Energy Systems / Eds. Chen L., Iwamoto Y. Hershey, PA: IGI Global, 2017. P. 271.
15. Skripov P.V., Rutin S.B. Heat Transfer in Supercritical Fluids: The Case of High-Power Heat Release // Interf. Phenom. Heat Transfer. 2017. V. 5. № 3. P. 187.
16. Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Aliev A.M., Abdulagatov I.M. Supercritical CO₂: Properties and Technological Applications – A Review // J. Therm. Sci. 2019. V. 28. № 3. P. 394.
17. Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н. Получение наночастиц лидокаина методом быстрого расширения сверх-

- критического раствора в водную среду // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 764.
18. *Anisimov M.A.* Letter to the Editor: Fifty Years of Breakthrough Discoveries in Fluid Criticality // *Int. J. Thermophys.* 2011. V. 32. P. 2001.
 19. *Michels A., Sengers J.V.* The Thermal Conductivity of Carbon Dioxide in the Critical Region: III. Verification of the Absence of Convection // *Physica.* 1962. V. 28. P. 1238.
 20. *Скрипов В.П., Колтаков Ю.Д.* Рассеяние света в углекислоте вдоль закритических и закритических изотерм // Матер. совещания. Критические явления и флуктуации в растворах / Под ред. Шапранова М.И. М.: АН СССР, 1960. С. 126.
 21. *Абдулатов И.М., Скрипов П.В.* Термодинамические и транспортные свойства сверхкритических флюидов. Ч. 1. Термодинамические свойства (обзор) // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2020. Т. 15. № 1. С. 34.
 22. *Michels A., Sengers J.V., van der Gulik P.S.* The Thermal Conductivity of Carbon Dioxide in the Critical Region: II. Measurements and Conclusions // *Physica.* 1962. V. 28. P. 1216
 23. *Скрипов В.П., Поташев П.И.* Теплообмен с углекислотой вдоль закритических изотерм при свободной конвекции // ИФЖ. 1962. Т. 5. № 2. С. 30.
 24. *Levelt Sengers J.M.H.* Critical Exponents at the Turn of the Century // *Physica A.* 1976. V. 82. P. 319.
 25. *Gu H.Y., Zhao M., Cheng X.* Experimental Studies on Heat Transfer to Supercritical Water in Circular Tubes at High Heat Fluxes // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2015. V. 65. P. 22.
 26. *Volosnikov D.V., Povolotskiy I.I., Skripov P.V.* Short-Term Thermal Stability of Transformer and Motor Oils at Wide Range of Moisture Contents // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. 012108.
 27. *Lipnyagov E.V., Gurashkin A.L., Starostin A.A., Skripov P.V.* Going to Spontaneous Boiling-Up Onset // *J. Eng. Thermophys.* 2018. V. 27. № 3. P. 307.
 28. *Rutin S.B., Igolnikov A.A., Skripov P.V.* High-Power Heat Release in Supercritical Water: Insight into the Heat Transfer Deterioration Problem // *J. Eng. Thermophys.* 2020. V. 29. № 1. P. 67.
 29. *Firman P., Kahlweit M.* Phase Behavior of the Ternary System H₂O-Oil-Polypropyleneglycol (PPG) // *Colloid & Polymer Sci.* 1986. V. 264. № 11. P. 936.
 30. *Imre A.R., Kraska T.* Stability Limits in Binary Fluids Mixtures // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. 064507.
 31. *Иванов Д.Ю.* Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. 248 с.
 32. *Tufeu R., Ivanov D.Y., Garrabos Y., Le Neindre B.* Thermal Conductivity of Ammonia in a Large Temperature and Pressure Range Including the Critical Region // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 422.
 33. *Tufeu R., Letaief A., Le Neindre B.* Turbidity, Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Ammonia along the Critical Isochore // *Proc. 8th Symp. Thermophysical Properties / Ed. Sengers J.V. N.Y.: ASME, 1982. P. 451.*
 34. *Green M.S.* Introduction // *Conf. Proc. "Phenomena in the Neighbourhood of Critical Points" / Ed. by Green M.S., Sengers J.V. Washington: NBS Misc. Publ. 273, 1966. P. IX.*
 35. *Gorbaty Y.E., Bondarenko G.V.* The Physical State of Supercritical Fluids // *J. Supercrit. Fluids.* 1988. V. 14. P. 1.
 36. *Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Trachenko K.* Two Liquid States of Matter: A Dynamic Line on a Phase Diagram // *Phys. Rev. E.* 2012. V. 85. 031203.
 37. *Wang J., Li H., Yu S., Chen T.* Investigation on the Characteristics and Mechanisms of Unusual Heat Transfer of Supercritical Pressure Water in Vertically Upward Tubes // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2011. V. 54. P. 1950.
 38. *Rutin S.B., Skripov P.V.* Comments on "The Apparent Thermal Conductivity of Liquids Containing Solid Particles of Nanometer Dimensions: A Critique" (*Int. J. Thermophys.* 36, 1367 (2015)) // *Int. J. Thermophys.* 2016. V. 37. № 10. P. 102.
 39. *Volosnikov D.V., Povolotskiy I.I., Igolnikov A.A., Galkin D.A.* Correlation of Thermal Resistance and Excess Volume for Superheated Aqueous Solutions of Glycols // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1105. 012153.
 40. *Onuki A., Ferrell R.A.* Adiabatic Heating Effect near the Gas-Liquid Critical Point // *Physica A.* 1990. V. 164. P. 245.
 41. *Miura Y., Yoshihara Sh., Ohnishi M., Honda K., Matsuoto M., Kawai J., Ishikawa M., Kobayashi H., Onuki A.* High-Speed Observation of the Piston Effect near the Gas-Liquid Critical Point // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. 010101(R).
 42. *Gorbunov A., Soboleva E.* Three Equations of State of Near-Critical Fluids and Numerical Simulation of the Piston Effect // *Microgravity Sci. Technol.* 2020. V. 32. P. 47.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНОГО ТЕПЛОПЕРЕНОСА

© 2021 г. Э. М. Карташов*

*Российский технологический университет – МИРЭА (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия*

*E-mail: kartashov@mitht.ru

Поступила в редакцию 04.05.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Рассмотрена серия краевых задач локально-неравновесного теплопереноса в терминах теории нестационарной теплопроводности для уравнений гиперболического типа (волновых уравнений). Изучены математические модели для обобщенного уравнения одновременно в декартовой, цилиндрической (радиальный поток теплоты) и сферической (центральная симметрия) системах координат. Развита методика нахождения аналитических решений обширного класса практически важных задач нестационарной теплопроводности для тел канонической формы (пластина, сплошной цилиндр, сплошной шар) и для частично ограниченных тел (полупространство, ограниченное плоской поверхностью; пространство с внутренней цилиндрической полостью и внутренней сферической полостью). Полученные точные аналитические решения серии модельных задач представляют собой принципиально новые результаты аналитической теплофизики.

DOI: 10.31857/S0040364421020046

ВВЕДЕНИЕ

Классические феноменологические теории процессов переноса в области $\bar{\Omega} = \{M(x, y, z) \in \bar{D} = D + S, t \geq 0\}$ объединяют такие разнообразные явления, как перенос теплоты Фурье, массы Нернста, электричества Ома, напряжений Ньютона и Гука, фильтрации Дарси, поглощение звуковых волн и т.д. Эти теории имеют градиентное выражение $\mathbf{q}(M, t) = -A \text{grad} U(M, t)$ в виде обобщенного закона переноса (A – коэффициент переноса, \mathbf{q} – вектор плотности потока, U – потенциал), базируются на принципе локального термодинамического равновесия и гипотезе сплошной среды. Полученные на этой основе с использованием уравнений баланса дифференциальные уравнения для соответствующих физических величин являются локальными, т.е. в них не учитывается локальная неравновесность процессов. Последнее означает, что при выводе уравнений влияние конечной скорости переноса внутренней энергии пренебрежимо мало и в базовых уравнениях закладывается бесконечная скорость распространения возмущений. Можно сказать, что классические теории переноса справедливы, если скорость протекания процессов много меньше скорости распространения возмущений в рассматриваемой среде. Так, для исторически наиболее распространенной на практике модели теплопроводности, основанной на законе Фурье $\mathbf{q}(M, t) = -\lambda \text{grad} T(M, t)$, $t > 0$, уравнение энергии

$$c\rho \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{q}(M, t) + F(M, t), \\ M \in D, \quad t > 0,$$

приводит к уравнению параболического типа нестационарного теплопереноса вида [1]

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = a \Delta T(M, t) + \frac{1}{c\rho} F(M, t), \\ M \in D, \quad t > 0, \quad (1)$$

и соответствующим для (1) краевым задачам с начальными и граничными условиями

$$T(M, t)|_{t=0} = \Phi_0(M), \quad M \in \bar{D}, \quad (2)$$

$$\beta_1 \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} + \beta_2 T(M, t) = \beta_3 \varphi(M, t), \\ M \in S, \quad t > 0. \quad (3)$$

Несмотря на некоторые парадоксы при использовании модельных представлений (1)–(3) [2–4], последние не ограничивают область применения краевых задач (1)–(3) как предмет практически необозримого числа исследований в различных областях науки и техники. В то же время следует заметить, что скорости распространения потенциалов любых физических полей не могут принимать бесконечных значений. В реальном теле процесс их изменения происходит с некоторым запаздыванием во времени согласно релаксационным свойствам материалов, учитываемыми коэффициентами релаксации. На уровне элементарных актов (т.е. на микроуровне) происходит

задержка во времени процесса передачи кванта энергии относительно момента его получения от элементарного объема тела к соседним элементам. В течение этой задержки τ_r (время тепловой релаксации) происходит уменьшение потока тепловой энергии $\mathbf{q} = -\lambda \text{grad} T$ на величину $\tau_r \partial \mathbf{q} / \partial t$. Поэтому τ_r является мерой инерции теплового потока и связано со скоростью распространения теплоты соотношением $v_p = \sqrt{a/\tau_r}$. Учет локальной неравновесности закладывается в соотношение

$$\mathbf{q}(M, t) = -\lambda \text{grad} T(M, t) - \tau_r \frac{\partial \mathbf{q}(M, t)}{\partial t}, \quad (4)$$

учитывающее конечную скорость распространения теплоты. На необходимость учета влияния ограниченности скорости переноса теплоты (массы) указывали А.В. Лыков при исследовании тепло- и влагопереноса в капиллярно-пористых телах [5], в теории теплопроводности Каттанео [6] и Вернотт [7], в теории газодинамики Дж. Максвелл [8]. К более ранним исследованиям, связанным с изучением распространения теплоты в жидкостях, газах и твердых телах с конечной скоростью относятся исследования Л. Тисса [9], Л. Ландау [10] – жидкий гелий; В. Пешкова [11] – кристаллы; Г. Уарда и Г. Уилкса [12] – кристаллы, металлы; Р. Дингла [13] – диэлектрики, сверхпроводники, ферромагнетики; Ф. Лондона [14] – металлы, стекла; С. Аккермана, В. Бертмана, Н. Фейербенка, Р. Гюйе [15] – кристаллический гелий. Большинство авторов использовали в своих экспериментах метод распространения тепловых импульсов. В то же время так называемый второй звук (ВЗ) – конечная скорость – изучался также и теоретически в системах различных квазичастиц: фононный ВЗ – в полупроводниках [16], электронный ВЗ – в металлах [17], спиновые волны – в ферродиэлектрике [18], в газе магнонов [19]. М. Честер [20] рассмотрел указанную проблему с макроскопической точки зрения; С. Калиски [21] предложил ввести в принцип Онзагера характеристику скорости изменения теплового потока – тепловую инерцию. Соотношение (4) получило название гипотеза Максвелла–Каттанео–Лыкова–Вернотта и было проверено экспериментально. Результаты исследования термически переходных процессов в рамках гипотезы (4) в работах Н. Хервига и К. Беккерта [22] по зарегистрированному К. Митра с сотрудниками [23] термическому переходному процессу в ряде тел подтвердили реальность явления тепловой релаксации, и было рассчитано время $\tau_r = 15.5$ с. Кирсанов Ю. и др. [24] измерили время тепловой релаксации ПММА: $\tau_r = 2.4$ с (позже в [25] величина τ_r была уточнена: $\tau_r = 1.48 \pm 0.15$ с). Уравнение энергии $\rho c_p \partial T(M, t) / \partial t = -\text{div} \mathbf{q}(M, t)$ и соотношение (4) приводят к уравнению переноса гиперболического типа

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = a \Delta T(M, t) - \tau_r \frac{\partial^2 T(M, t)}{\partial t^2}, \quad (5)$$

$$M \in D, \quad t > 0,$$

и соответствующим краевым задачам теплопроводности обобщенного типа. Не останавливаясь подробно на теплофизических процессах, связанных с уравнением (5), заметим, что к их числу относятся прежде всего процессы при высоких скоростях нагрева (охлаждения) границ тела, например: нагрев металлов короткими лазерными импульсами (длительностью от нано- до фемтосекунд), нагрев при трении с высокой скоростью, при тепловых ударах (высокоинтенсивный нагрев или охлаждение) и др. процессы. В [26] автором рассмотрен вопрос корректности постановки математических моделей для уравнения (5) с начальными условиями

$$T(M, t)|_{t=0} = \Phi_0(M),$$

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = \Phi_1(M), \quad M \in \bar{D} \quad (6)$$

и граничными условиями

$$\beta_1 \frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(M, \tau)}{\partial n} \Big|_{M \in S} \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_r}\right) d\tau +$$

$$+ \beta_2 h [T(M, t)|_{M \in S} - \varphi_1(t)] = -\beta_3 \frac{1}{\lambda} \varphi_2(t), \quad t > 0, \quad (7)$$

где $\beta_1 = 0, \beta_2 = 1, \beta_3 = 0$ – граничные условия первого рода; $\beta_1 = 1, \beta_2 = 0, \beta_3 = 1$ – граничные условия второго рода; $\beta_1 = 1, \beta_2 = 1, \beta_3 = 0$ – граничные условия третьего рода. Здесь S – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D ; \mathbf{n} – вектор внешней нормали к S (непрерывный в точках S). Математические модели (5)–(7) значительно отличаются от классических (1)–(3) по сложности их решения. Специфика задач (5)–(7) заключается в относительной простоте исходных математических моделей и трудностях получения их аналитических решений [27–29]. Для областей канонического типа (бесконечная пластина, цилиндр сплошной или полый, шар сплошной или полый) точные аналитические решения гиперболических моделей переноса не получены до сих пор, и данная проблема по существу остается открытой. Для частично ограниченных областей ситуация более удовлетворительная. Здесь основным методом решения задач (5)–(7) является операционный, основы которого применительно к обобщенным задачам разработаны автором в [30] по соотношениям Карслоу и Егера [31]. Однако и для частично ограниченных областей возникают трудности вычислительного характера, что будет показано ниже.

Цель настоящей публикации – предложить новые аналитические решения для математических моделей локально-неравновесного теплопереноса как для ограниченных областей в декар-

товой, цилиндрической (радиальный поток), сферической (центральная симметрия) системах координат, так и для частично ограниченных областей.

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ
ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ПЕРЕНОСА ДЛЯ ТЕЛ
КАНОНИЧЕСКОЙ ФОРМЫ**

Особенностью рассматриваемых ниже аналитических решений является их новая функциональная конструкция, неизвестная ранее в аналитической теплофизике. Излагаемый основной подход нахождения искомого решения покажем вначале для обобщенного волнового уравнения, включающего (как отмечалось) три основные системы координат.

Пусть $T(x, t)$ есть решение задачи вида

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2m+1}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \tau_r \frac{\partial^2 T}{\partial t^2},$$

$$0 \leq x < l \quad (m = 0, 1/2), \quad (8)$$

$$0 < x < l \quad (m = -1/2), \quad t > 0;$$

$$T(x, t)|_{t=0} = T_0, \quad \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}|_{t=0} = 0, \quad 0 \leq x \leq l; \quad (9)$$

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial x}|_{x=0} = 0, \quad T(x, t)|_{x=l} = T_c, \quad t > 0. \quad (10)$$

При $m = -1/2$ рассматривается бесконечная пластина в декартовых координатах, при $m = 0$ – сплошной (неограниченный) цилиндр в цилиндрических координатах (радиальный тепловой поток), при $m = 1/2$ – сплошной шар в сферических координатах (центральная симметрия). Поскольку для $m = 0, 1/2$ должно выполняться условие $(\partial T/\partial x)_{x=0} = 0, t > 0$, то присоединим к этим условиям и случай $m = -1/2$, с тем чтобы охватить теорией все три системы координат в (8) одновременно. Впрочем, как будет следовать из развиваемого ниже подхода, последнее ограничение для случая $m = -1/2$ может быть снято.

В безразмерных переменных

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{a\tau_r}}, \quad \tau = \frac{t}{\tau_r}, \quad l_0 = \frac{l}{\sqrt{a\tau_r}}, \quad (11)$$

$$W(\xi, \tau) = \frac{T(x, t) - T_0}{T_c - T_0}$$

исходная задача принимает вид

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{2m+1}{\xi} \frac{\partial W}{\partial \xi} - \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2},$$

$$0 \leq \xi < l_0 \quad (m = 0, 1/2), \quad (12)$$

$$0 < \xi < l_0 \quad (m = -1/2), \quad \tau > 0;$$

$$W|_{\tau=0} = \frac{\partial W}{\partial \tau}|_{\tau=0} = 0, \quad 0 \leq \xi \leq l_0; \quad (13)$$

$$\frac{\partial W}{\partial \xi}|_{\xi=0} = 0, \quad W|_{\xi=l_0} = 1, \quad \tau > 0. \quad (14)$$

В пространстве изображений по Лапласу

$\bar{W}(\xi, p) = \int_0^\infty \exp(-p\tau)W(\xi, \tau)d\tau$ решение задачи (12)–(14) имеет вид

$$\bar{W}(\xi, p) = (l_0/\xi)^m \frac{I_m(\bar{\gamma}\xi)}{I_m(\bar{\gamma}l_0)}, \quad \bar{\gamma} = \sqrt{p(p+1)}, \quad (15)$$

где $I_m(z)$ – модифицированная функция Бесселя.

Для нахождения оригинала (15) используем обобщенную теорему разложения Вашенко–Захарченко [1]: если $\bar{f}(p) = \frac{\bar{f}_1(p)}{p\bar{f}_2(p)}$ и $p = 0, p_n > 0$ ($n \geq 0$) – простые корни знаменателя, то

$$f(\tau) = \frac{f_1(0)}{f_2(0)} + \sum_{n=1}^\infty \frac{\bar{f}_1(p_n)}{p_n [\bar{f}_2(p)]'_{p=p_n}} \exp(p_n \tau). \quad (16)$$

Находим $I_m(\bar{\gamma}l_0) = i^{-m} J_m(i\bar{\gamma}l_0) = 0$, откуда $\bar{\gamma}l_0 = -i\mu_n$, где $\mu_n > 0$ ($n > 0$) – положительные корни уравнения $J_m(\mu) = 0$, расположенные в порядке возрастания. Так как $\gamma_n = \sqrt{p_n(p_n+1)} = -i(\mu_n/l_0)$, то $p_n^2 + p_n + (\mu_n/l_0)^2 = 0$, откуда имеем два семейства корней

$$p_n^{(1,2)} = \frac{-1 \pm i\omega_n}{2}, \quad \omega_n = \sqrt{\left(\frac{2\mu_n}{l_0}\right)^2 - 1}. \quad (17)$$

Далее в (16) суммируем по корням $p_n^{(1)}$ и $p_n^{(2)}$:

$$W(\xi, \tau) = 1 + \left(\frac{l_0}{\xi}\right)^m \sum_{n=1}^\infty \frac{I_m(\gamma_n \xi)}{p_n^{(1)} [I_m(\gamma_n l_0)]'_{p=p_n^{(1)}}} \exp(p_n^{(1)} \tau) + \left(\frac{l_0}{\xi}\right)^m \sum_{n=1}^\infty \frac{I_m(\gamma_n \xi)}{p_n^{(2)} [I_m(\gamma_n l_0)]'_{p=p_n^{(2)}}} \exp(p_n^{(2)} \tau). \quad (18)$$

Используя далее в (18) следующие соотношения для функций Бесселя:

$$z \frac{d}{dz} I_m(z) = m I_m(z) + z I_{m+1}(z), \quad I_\nu(-iz) = i^{-\nu} J_\nu(z),$$

после длительных преобразований приходим к искомому оригиналу

$$W(\xi, \tau) = 1 + 2 \left(\frac{l_0}{\xi}\right)^m \exp(-\tau/2) \times \sum_{n=1}^\infty \frac{J_m\left(\frac{\mu_n \xi}{l_0}\right) \left(\sin \frac{\omega_n \tau}{2} + \omega_n \cos \frac{\omega_n \tau}{2}\right)}{\mu_n \omega_n J_{m+1}(\mu_n)}, \quad (19)$$

$$\omega_n = \sqrt{\left(\frac{2\mu_n}{l_0}\right)^2 - 1}, \quad (20)$$

где $\mu_n > 0$ – корни уравнения $J_m(\mu) = 0$. Теперь необходимо исследовать область суммирования

ряда (19) по корням μ_n . С одной стороны, $\mu_n > 0$, с другой стороны, согласно (20), должно быть $\mu_n > l_0/2$. Таким образом, область суммирования по корням $0 < \mu_n < \infty$, где $1 \leq n < \infty$, распадается на два множества $1 \leq n < k$ ($\mu_k < l_0/2$) и $k + 1 < n < \infty$ ($\mu_{k+1} > l_0/2$), в каждом из которых в (19) будет своя функциональная конструкция. Находим окончательно

$$W(\xi, \tau) = 1 - 2 \left(\frac{l_0}{\xi} \right)^m \exp(-\tau/2) \times \left[\sum_{n=1}^k \frac{J_m \left(\frac{\mu_n \xi}{l_0} \right) \left(\text{sh} \frac{\omega_n^* \tau}{2} + \omega_n^* \text{ch} \frac{\omega_n^* \tau}{2} \right)}{\mu_n \omega_n^* J_{m+1}(\mu_n)} + \sum_{n=k+1}^{\infty} \frac{J_m \left(\frac{\mu_n \xi}{l_0} \right) \left(\sin \frac{\omega_n \tau}{2} + \omega_n \cos \frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{\mu_n \omega_n J_{m+1}(\mu_n)} \right], \quad (21)$$

где

$$\omega_n = \sqrt{\left(\frac{2\mu_n}{l_0} \right)^2 - 1} = i \sqrt{1 - \left(\frac{2\mu_n}{l_0} \right)^2} = i \omega_n^*, \quad \begin{matrix} 1 \leq n < k & (\mu_k < l_0/2), \\ k + 1 < n < \infty & (\mu_{k+1} > l_0/2). \end{matrix} \quad (22)$$

Заметим, что решение (21) в литературе по теории теплопроводности отсутствует.

Рассмотрим далее в общем решении (21) ряд частных случаев для тел канонической формы, а именно бесконечный цилиндр $0 \leq \xi \leq l_0$ и бесконечную пластину $0 \leq \xi \leq l_0$ ($\tau > 0$). В первом случае решение тепловой задачи

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial W}{\partial \xi} - \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2}, \quad 0 \leq \xi < l_0, \quad \tau > 0,$$

$$W(\xi, \tau)|_{\tau=0} = \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad 0 \leq \xi \leq l_0,$$

$$\frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0, \quad W(\xi, \tau)|_{\xi=l_0} = 1, \quad \tau > 0$$

имеет вид

$$W(\xi, \tau) = 1 - 2 \exp(-\tau/2) \times \left[\sum_{n=1}^k \frac{J_0 \left(\frac{\mu_n \xi}{l_0} \right) \left(\text{sh} \frac{\omega_n^* \tau}{2} + \omega_n^* \text{ch} \frac{\omega_n^* \tau}{2} \right)}{\mu_n \omega_n^* J_1(\mu_n)} + \sum_{n=k+1}^{\infty} \frac{J_0 \left(\frac{\mu_n \xi}{l_0} \right) \left(\sin \frac{\omega_n \tau}{2} + \omega_n \cos \frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{\mu_n \omega_n J_1(\mu_n)} \right], \quad (23)$$

где $\mu_n > 0$ корни уравнения $J_0(\mu_n) = 0$, $1 \leq n < k$ ($\mu_k < l_0/2$), $k + 1 < n < \infty$ ($\mu_{k+1} > l_0/2$),

$$\omega_n = \sqrt{\left(\frac{2\mu_n}{l_0} \right)^2 - 1} = i \sqrt{1 - \left(\frac{2\mu_n}{l_0} \right)^2} = i \omega_n^*. \quad (24)$$

Рассмотрим теперь в (12)–(14) для бесконечной пластины задачу

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2}, \quad 0 < \xi < l_0, \quad \tau > 0;$$

$$W(\xi, \tau)|_{\tau=0} = \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad 0 \leq \xi \leq l_0;$$

$$\frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0, \quad W(\xi, \tau)|_{\xi=1} = 1, \quad \tau > 0.$$

Операционное (по Лапласу) ее решение имеет вид

$$\bar{W}(\xi, p) = \frac{1}{p} \frac{\text{ch} \bar{\gamma} \xi}{p \text{ch} \bar{\gamma} l_0}, \quad \bar{\gamma} = \sqrt{p(p+1)}. \quad (25)$$

Повторим кратко приведенные выше рассуждения:

$$\text{ch} \bar{\gamma} l_0 = \cos(-i \bar{\gamma} l_0) = 0, \quad \gamma_n = i \frac{(2n+1)\pi}{2l_0} \quad (n \geq 0), \quad (26)$$

$$p_n^{(1,2)} = \frac{-1 \pm i \omega_n}{2}, \quad \omega_n = \sqrt{\left[\frac{(2n+1)\pi}{l_0} \right]^2 - 1}.$$

Применяя далее соотношение (16), находим

$$W(\xi, \tau) = 1 - \frac{4}{\pi} \exp(-\tau/2) \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cos \frac{(2n+1)\pi \xi}{2l_0} \left(\sin \frac{\omega_n \tau}{2} + \omega_n \cos \frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{(2n+1)\omega_n}, \quad (27)$$

где

$$\omega_n = \sqrt{\left[\frac{(2n+1)\pi}{l_0} \right]^2 - 1}. \quad (28)$$

Но решение задачи на этом не заканчивается. Из (28) следует, что $n > (l_0 - \pi)/2\pi$. Рассмотрим два случая. Пусть в первом из них $l_0 < \pi$, т.е. $n > (\pi - l_0)/2\pi$. С другой стороны, согласно (26), $n \geq 0$ и общим решением этой системы является неравенство $n \geq 0$. Последнее означает, что при $l_0 < \pi$ решение задачи имеет вид (27). Пусть теперь $l_0 > \pi$. Тогда область суммирования в (27) $0 \leq n < \infty$ распадается на две части: $0 \leq n < [(l_0 - \pi)/2\pi] = k$ и $k + 1 < n < \infty$, где $[(l_0 - \pi)/2\pi]$ – целая часть числа. Соответственно этому при $l_0 > \pi$ решение задачи принимает вид

$$W(\xi, \tau) = 1 - \frac{4}{\pi} \exp(-\tau/2) \times \frac{\partial^2 \Omega}{\partial u^2} \times \left[\sum_{n=0}^k \frac{(-1)^n \cos \frac{(2n+1)\pi\xi}{2l_0} \left(\operatorname{sh} \frac{\omega_n^* \tau}{2} + \omega_n^* \operatorname{ch} \frac{\omega_n^* \tau}{2} \right)}{(2n+1)\omega_n^*} + \right. \\ \left. + \sum_{n=k+1}^{\infty} \frac{(-1)^n \cos \frac{(2n+1)\pi\xi}{2l_0} \left(\sin \frac{\omega_n \tau}{2} + \omega_n \cos \frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{(2n+1)\omega_n} \right], \quad (29)$$

где

$$\omega_n = \sqrt{\left[\frac{(2n+1)\pi}{l_0} \right]^2 - 1} = \\ = i \sqrt{1 - \left[\frac{(2n+1)\pi}{l_0} \right]^2} = i\omega_n^*. \quad (30)$$

Соотношение (27) в принципе можно получить из общего решения (19) при $m = (-1/2)$, $J_{-1/2}(z) = \sqrt{2/\pi z} \cos z$, $J_{1/2}(z) = \sqrt{2/\pi z} \sin z$.

Пусть для бесконечной пластины при заданных выше начальных условиях граничные условия имеют вид

$$W(\xi, \tau)|_{\xi=0} = 1, \quad \frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=l_0} = 0, \quad \tau > 0.$$

Находим операционное решение

$$\bar{W}(\xi, p) = \frac{\operatorname{ch}(l_0 - \xi)\bar{\gamma}}{p \operatorname{ch} l_0 \bar{\gamma}}, \quad \bar{\gamma} = \sqrt{p(p+1)} \quad (31)$$

и далее по разработанной выше методике получим искомый оригинал:

при $l_0 < \pi$

$$W(\xi, \tau) = 1 - \frac{4}{\pi} \exp(-\tau/2) \times \\ \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2n+1)\pi\xi}{2l_0} \left(\sin \frac{\omega_n \tau}{2} + \omega_n \cos \frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{(2n+1)\omega_n}; \quad (32)$$

при $l_0 > \pi$

$$W(\xi, \tau) = 1 - \frac{4}{\pi} \exp(-\tau/2) \times \\ \times \left[\sum_{n=0}^k \frac{\sin \frac{(2n+1)\pi\xi}{2l_0} \left(\operatorname{sh} \frac{\omega_n^* \tau}{2} + \omega_n^* \operatorname{ch} \frac{\omega_n^* \tau}{2} \right)}{(2n+1)\omega_n^*} + \right. \\ \left. + \sum_{n=k+1}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2n+1)\pi\xi}{2l_0} \left(\sin \frac{\omega_n \tau}{2} + \omega_n \cos \frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{(2n+1)\omega_n} \right], \quad (33)$$

где

$$\omega_n = \sqrt{\left[\frac{(2n+1)\pi}{l_0} \right]^2 - 1} = i \sqrt{1 - \left[\frac{(2n+1)\pi}{l_0} \right]^2} = i\omega_n^*, \\ k = [(l_0 - \pi)/2\pi].$$

Рассмотрим теперь более сложный случай, также не описанный в литературе по теплообмену. Пусть $T(x, t)$ есть решение задачи

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \tau_r \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}, \quad 0 < x < l, \quad t > 0; \quad (34)$$

$$T(x, t)|_{t=0} = T_0, \quad \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0, \quad 0 \leq x \leq l; \quad (35)$$

$$\frac{1}{\tau_r} \int_0^t \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_r}\right) d\tau = -\frac{1}{\lambda} q_0, \quad t > 0; \quad (36)$$

$$T(x, t)|_{x=l} = 0, \quad t > 0. \quad (37)$$

В безразмерных переменных (ξ, τ)

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{a\tau_r}}, \quad \tau = \frac{t}{\tau_r}, \quad l_0 = \frac{l}{\sqrt{a\tau_r}}, \quad \Theta(\xi, \tau) = \frac{T(x, t) - T_0}{q_0 \sqrt{a\tau_r}/\lambda}$$

задача будет иметь вид

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2}, \quad 0 < \xi < l_0, \quad \tau > 0; \quad (38)$$

$$\Theta(\xi, \tau)|_{\tau=0} = \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad 0 \leq \xi \leq l_0; \quad (39)$$

$$\int_0^{\tau} \frac{\partial \Theta(\xi, \tau')}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} \exp[-(\tau - \tau')] d\tau' = -1, \quad \tau > 0; \quad (40)$$

$$\Theta(\xi, \tau)|_{\xi=l_0} = 0, \quad \tau > 0. \quad (41)$$

Для решения этой задачи может быть предложен следующий подход. В пространстве изображений (по Лапласу) решение задачи (38)–(41) имеет вид

$$\bar{\Theta}(\xi, p) = \frac{p+1 \operatorname{sh}(l_0 - \xi)\bar{\gamma}}{p\bar{\gamma} \operatorname{ch} l_0 \bar{\gamma}}, \quad \bar{\gamma} = \sqrt{p(p+1)}. \quad (42)$$

Для нахождения оригинала (42) используем изображение (31) и далее оригинал (32), (33). Выражения (31) и (42) дают следующие соотношения:

$$\bar{\Theta}(\xi, p) = \frac{p+1}{p} \int_{\xi}^{l_0} \frac{\operatorname{ch}(l_0 - \xi')\bar{\gamma}}{\operatorname{ch} l_0 \bar{\gamma}} d\xi' = \\ = \int_{\xi}^{l_0} \frac{\operatorname{ch}(l_0 - \xi')\bar{\gamma}}{p \operatorname{ch} l_0 \bar{\gamma}} d\xi' + \int_{\xi}^{l_0} \frac{\operatorname{ch}(l_0 - \xi')\bar{\gamma}}{\operatorname{ch} l_0 \bar{\gamma}} d\xi'. \quad (43)$$

Находим оригинал искомого решения

$$\Theta(\xi, \tau) = \int_{\xi}^{l_0} W(\xi', \tau) d\xi' + \int_{\xi}^{l_0} \frac{\partial W(\xi', \tau)}{\partial \tau} d\xi', \quad (44)$$

где $W(\xi, \tau)$ имеет вид (32), (33). Вычисление интегралов в (44) не представляет трудностей.

Аналогичным образом рассмотрим уравнение (38) с начальными условиями (39) и граничными условиями

$$\Theta(\xi, \tau)|_{\xi=0}, \quad \tau > 0; \quad (45)$$

$$\int_0^\tau \frac{\partial \Theta(\xi, \tau')}{\partial \xi} \Big|_{\xi=l_0} \exp[-(\tau - \tau')] d\tau' = 1, \quad \tau > 0. \quad (46)$$

Операционное решение этой задачи имеет вид

$$\bar{\Theta}(\xi, p) = \frac{p+1}{p\bar{\gamma}} \frac{\text{sh} \xi \bar{\gamma}}{\text{ch} l_0 \bar{\gamma}}, \quad \bar{\gamma} = \sqrt{p(p+1)}. \quad (47)$$

Чтобы определить оригинал (47), воспользуемся изображением (25) с найденным оригиналом. Запишем

$$\begin{aligned} \frac{p+1}{p\bar{\gamma}} \frac{\text{sh} \xi \bar{\gamma}}{\text{ch} l_0 \bar{\gamma}} &= \frac{p+1}{p} \int_0^\xi \frac{\text{ch} \xi' \bar{\gamma}}{\text{ch} l_0 \bar{\gamma}} d\xi' = \\ &= \int_0^\xi \frac{\text{ch} \xi' \bar{\gamma}}{p \text{ch} l_0 \bar{\gamma}} d\xi' + \int_0^\xi \frac{\text{ch} \xi' \bar{\gamma}}{\text{ch} l_0 \bar{\gamma}} d\xi'. \end{aligned}$$

Переходя к оригиналам, находим искомое решение задачи (38), (39), (45), (46):

$$\Theta(\xi, \tau) = \int_0^\xi W(\xi', \tau) d\xi' + \int_0^\xi \frac{\partial W(\xi', \tau)}{\partial \tau} d\xi', \quad (48)$$

где $W(\xi, \tau)$ – оригиналы (27)–(30).

Представляет интерес рассмотреть также обобщенное уравнение (12) с начальными условиями (13) и граничными условиями

$$\frac{\partial W(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0, \quad \tau > 0; \quad (49)$$

$$\int_0^\tau \frac{\partial W(\xi, \tau')}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} \exp[-(\tau - \tau')] d\tau' = 1, \quad \tau > 0. \quad (50)$$

Операционное решение этой задачи имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{W}(\xi, p) &= \frac{(p+1)(\xi/l_0)^{-m}}{p\bar{\gamma}} \frac{I_m(\xi\bar{\gamma})}{I_{m+1}(l_0\bar{\gamma})}, \\ \bar{\gamma} &= \sqrt{p(p+1)}. \end{aligned} \quad (51)$$

Находим далее

$$\frac{d\bar{W}(\xi, p)}{d\xi} = \frac{p+1}{p} \frac{(\xi/l_0)^{-m} I_{m+1}(\xi\bar{\gamma})}{I_{m+1}(l_0\bar{\gamma})}. \quad (52)$$

Дальнейшие вычисления связаны с определением оригинала функции

$$\bar{\Psi}(\xi, p) = \frac{I_{m+1}(\xi\bar{\gamma})}{p I_{m+1}(l_0\bar{\gamma})}. \quad (53)$$

Применяя рассмотренную выше методику, находим

$$\begin{aligned} \Psi(\xi, \tau) &= 1 - \frac{2(\xi/l_0)^{-m} \exp(-\tau/2)}{m+1} \times \\ &\times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_{m+1}\left(\frac{\mu_n \xi}{l_0}\right) \left(\sin \frac{\omega_n \tau}{2} + \omega_n \cos \frac{\omega_n \tau}{2}\right)}{\omega_n J_m(\mu_n)}, \end{aligned} \quad (54)$$

где $\mu_n > 0$ – корни уравнения $J_{m+1}(\mu) = 0$, $\omega_n = \sqrt{\left(\frac{2\mu_n}{l_0}\right)^2 - 1}$.

Искомый оригинал – решение задачи (12), (13), (49), (50) – получим из (52), (53):

$$W(\xi, \tau) = \int_0^\xi \Psi(\xi', \tau) d\xi' + \int_0^\xi \frac{\partial \Psi(\xi', \tau)}{\partial \tau} d\xi'. \quad (55)$$

До вычисления интегралов в (55) ряд в (54) следует предварительно привести к соответствующим областям суммирования по изложенной выше методике. Далее можно использовать интегральное соотношение

$$\int_{z_0}^z y^{-\nu} J_{\nu+1}(y) dy = -\left[y^{-\nu} J_{\nu}(y)\right]_{z_0}^z \quad (56)$$

и асимптотическую формулу

$$J_{\nu}(z) \cong \frac{z^{\nu}}{2^{\nu} \Gamma(1+\nu)}, \quad z \rightarrow 0. \quad (57)$$

Следует заметить, что изучение обобщенных уравнений (12) имеет неоспоримую ценность, так как позволяет фактически описать конструкцию аналитических решений в любой из трех систем координат (для пластины, цилиндра и шара), фиксируя последовательно в общем решении индекс функции Бесселя.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ЧАСТИЧНО ОГРАНИЧЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ

К числу новых случаев относится задача нестационарной теплопроводности для частично ограниченной области $x > l, t > 0$. В координатах (ξ, τ) задача имеет вид

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{2m+1}{\xi} \frac{\partial W}{\partial \xi} - \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2}, \quad \xi > l_0, \quad \tau > 0; \quad (58)$$

$$W|_{\tau=0} = \frac{\partial W}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq l_0; \quad (59)$$

$$W|_{\xi=0} = 1, \quad \tau > 0; \quad (60)$$

$$|W(\xi, \tau)| < \infty, \quad \xi \geq l_0, \quad \tau \geq 0. \quad (61)$$

Ее операционное решение записывается как

$$\bar{W}(\xi, p) = \frac{(\xi/l_0)^{-m} K_m(\bar{\gamma}\xi)}{p K_m(\bar{\gamma}l_0)}, \quad \bar{\gamma} = \sqrt{p(p+1)}. \quad (62)$$

Оригинал изображения (62) установим позже. Трудность в его записи заключается в возможном появлении ступенчатой функции Хевисайда, что совершенно не очевидно, если искать оригинал

принятым методом операционного исчисления через интеграл Римана–Меллина. Поэтому исследуем вначале асимптотическое представление изображения (62):

$$\bar{W}^*(\xi, p) = (\xi/l_0)^{-(m+1/2)} \frac{1}{p} \times \exp[-(\xi - l_0)\sqrt{p(p+1)}]. \quad (63)$$

Но вначале изучим интеграл Римана–Меллина вида

$$\Psi(\xi, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} \frac{1}{\bar{\gamma}(p)} \exp[p\tau - \xi^*\bar{\gamma}(p)] dp, \quad (64)$$

где для удобства введены обозначения

$$\bar{\gamma}(p) = \sqrt{p(p+1)}, \quad \xi^* = (\xi - l_0) (\xi^* > 0) \quad (65)$$

$$(p = \sigma + i\omega).$$

Для этого предварительно получим представление функции Бесселя мнимого аргумента $I_\nu(z)$ через интеграл Римана–Меллина (которое отсутствует в известных справочниках по специальным функциям). Вывод необходимого соотношения начнем с рассмотрения интегрального соотношения Ханкеля для функции $\Gamma^{-1}(k + \nu + 1)$, где $\Gamma(z)$ – гамма-функция. При $\nu > -1$ можно от контура интегрирования, состоящего из окружности, обходящей начало координат, и далее верхнего и нижнего берегов разреза вдоль отрицательной полуоси, перейти к эквивалентному контуру Бромвича [32] и записать

$$\frac{1}{\Gamma(k + \nu + 1)} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} u^{-(k+\nu+1)} \exp(u) du. \quad (66)$$

Функция Бесселя $J_\nu(z)$ есть ряд вида [32]

$$J_\nu(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (z/2)^{\nu+2k}}{\Gamma(k+1)\Gamma(k+\nu+1)}.$$

Далее, используя (66), находим

$$J_\nu(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (z/2)^{\nu+2k}}{\Gamma(k+1)} \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} u^{-(k+\nu+1)} \exp(u) du =$$

$$= \left(\frac{z}{2}\right)^\nu \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} u^{-(\nu+1)} \exp(u) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \left(\frac{z^2}{4u}\right)^k}{\Gamma(k+1)} du = (67)$$

$$= \left(\frac{z}{2}\right)^\nu \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} u^{-(\nu+1)} \exp\left(u - \frac{z^2}{4u}\right) du.$$

Заменяя в (67) z на iz и учитывая, что $i^{-\nu} J_\nu(iz) = I_\nu(z)$, находим

$$\left(\frac{2}{z}\right)^\nu I_\nu(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} \frac{1}{u^{\nu+1}} \exp\left(u + \frac{z^2}{4u}\right) du. \quad (68)$$

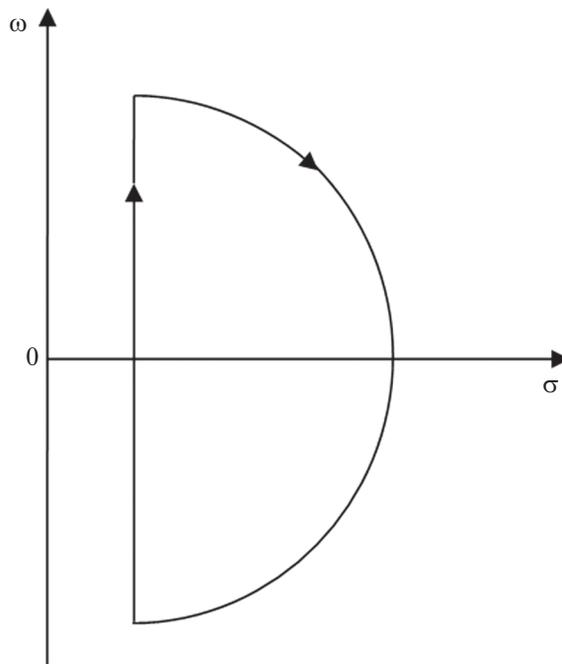


Рис. 1. Контур при вычислении интеграла (71).

Приведем (64) к виду, сходному с (68). Для этого положим [30]

$$(p+1)^{1/2} + p^{1/2} = y^{1/2}, \quad (p+1)^{1/2} - p^{1/2} = y^{-1/2}, \quad (69)$$

откуда находим

$$p = \frac{1}{4} \left(y + \frac{1}{y} - 2 \right), \quad (70)$$

$$\bar{\gamma}(p) = \frac{1}{4} \left(y - \frac{1}{y} \right), \quad \frac{dy}{y} = \frac{dp}{\bar{\gamma}(p)}.$$

Преобразуем интеграл (64) путем замены переменной (70). При этом прямая $(\beta - i\infty, \beta + i\infty)$ в плоскости p преобразуется в некоторую линию в плоскости y . Эта линия не будет прямой, но по теореме Коши [32] она может быть трансформирована в линию $(\beta' - i\infty, \beta' + i\infty)$. Теперь интеграл (64) примет вид

$$\Psi(\xi, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \frac{dy}{y} \times \exp\left[-\frac{1}{2}\tau + \frac{1}{4}y(\tau - \xi^*) + \frac{1}{4y}(\tau + \xi^*)\right]. \quad (71)$$

Если $\tau > \xi^*$, то, полагая $(y/4)(\tau - \xi^*) = u$ в (71), находим, используя (68), при $n = 0$:

$$\Psi(\xi, \tau) = \exp(-\tau/2) I_0\left(\frac{1}{2}\sqrt{\tau^2 - \xi^{*2}}\right), \quad \tau > \xi^*. \quad (72)$$

Если $\tau < \xi^*$, то рассмотрим интеграл (71), взятый по замкнутому контуру, изображенному на рис. 1. Этот контур состоит из линии

$(\beta' - i\infty, \beta' + i\infty)$ и дуги радиуса R с центром в начале координат. Подынтегральная функция в (71) регулярна внутри контура и на границе. Эта функция внутри контура не содержит ни одного полюса. Тогда по теореме Коши интеграл вдоль указанного контура равен нулю. Можно показать, что при $R \rightarrow \infty$ интеграл вдоль дуги окружности обращается в нуль. Таким образом, приходим к результату $\Psi(\xi, \tau) = 0, \tau < \xi^*$, т.е.

$$\Psi(\xi, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} \frac{1}{\bar{\gamma}(p)} \exp[p\tau - \xi^* \bar{\gamma}(p)] dp = \exp(-\tau/2) I_0 \left(\frac{1}{2} \sqrt{\tau^2 - \xi^{*2}} \right) \eta(\tau - \xi^*). \quad (73)$$

Теперь продифференцируем обе части (73) по ξ^* и затем проинтегрируем по τ от нуля до τ (предполагая, что эти операции допустимы). В результате оригинал асимптотического выражения (63) будет иметь вид функциональной конструкции, содержащей ступенчатую функцию Хевисайда:

$$W(\xi, \tau) = \left\{ 1 + \frac{(\xi/l_0)^{-m}}{\pi} \int_0^1 \frac{[J_m(\xi\sqrt{\rho(1-\rho)})Y_m(l_0\sqrt{\rho(1-\rho)}) - Y_m(\xi\sqrt{\rho(1-\rho)})J_m(l_0\sqrt{\rho(1-\rho)})]}{\rho [J_m^2(l_0\sqrt{\rho(1-\rho)}) + Y_m^2(l_0\sqrt{\rho(1-\rho)})]} \exp(-\rho\tau') d\tau' \right\} \times \eta[\tau - (\xi - l_0)]. \quad (76)$$

Можно рассмотреть интересный частный случай найденных выражений (74) и (76) при $m = -1/2$, т.е. записать аналитическое решение задачи:

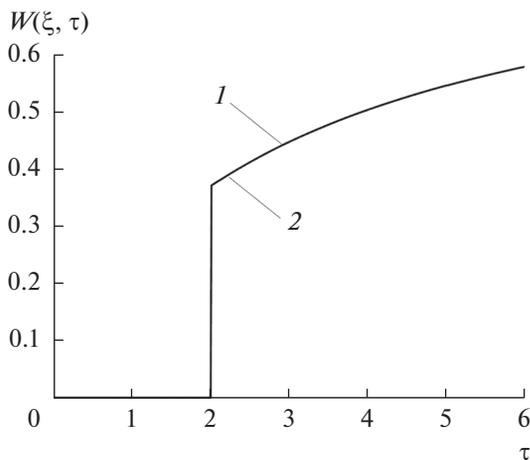


Рис. 2. Результаты вычисления функции $W(\xi, \tau)$ в сечении $\xi = 2$: 1 – по (77), 2 – (78).

$$\frac{W^*(\xi, \tau)}{(\xi/l_0)^{-(m+1/2)}} = \left[\exp(-\xi^*/2) + \frac{\xi^*}{2} \int_{\xi^*}^{\tau} \exp(-\tau'/2) \frac{I_1\left(\frac{1}{2}\sqrt{\tau'^2 - \xi^{*2}}\right)}{\sqrt{\tau'^2 - \xi^{*2}}} d\tau' \right] \eta(\tau - \xi^*). \quad (74)$$

Разумеется, выявленная особенность оригинала (74) имеет место и для оригинала изображения (62). Находим указанный оригинал с помощью интеграла Римана–Меллина

$$\frac{W(\xi, \tau)}{(\xi/l_0)^{-m}} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} \frac{K_m(\xi\sqrt{p(p+1)})}{pK_m(l_0\sqrt{p(p+1)})} \exp(p\tau) dp. \quad (75)$$

Подынтегральная функция в (75) имеет две точки ветвления. Применяя для этого случая принятый подход в операционном исчислении и формулу

$$K_m(\pm iz) = (\pi i/2) \exp\left(\mp \frac{im\pi}{2}\right) [\mp J_m(z) + iY_m(z)],$$

находим после длительных преобразований искомое аналитическое решение задачи (58)–(61):

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2}, \quad \xi > 0, \quad \tau > 0;$$

$$W|_{\tau=0} = \frac{\partial W}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq 0;$$

$$W|_{\xi=0} = 1, \quad \tau > 0, \quad |W(\xi, \tau)| < \infty, \quad \xi \geq 0, \quad \tau \geq 0.$$

Такое решение имеет две различные функциональные формы, тождественные между собой. Первую форму находим из (74)

$$W(\xi, \tau) = \left[\exp(-\xi/2) + (\xi/2) \times \int_{\xi}^{\tau} \exp(-\tau'/2) \frac{I_1\left(\frac{1}{2}\sqrt{\tau'^2 - \xi^2}\right)}{\sqrt{\tau'^2 - \xi^2}} d\tau' \right] \eta(\tau - \xi). \quad (77)$$

Из (76) следует вторая аналитическая форма

$$W(\xi, \tau) = \left[1 - \frac{1}{\pi} \int_0^1 \exp(-\rho\tau) \frac{\sin \xi\sqrt{\rho(1-\rho)}}{\rho} d\rho \right] \times \eta(\tau - \xi). \quad (78)$$

Равенство этих выражений установлено автором в [26]. На рис. 2 приведен график кривых $W(\xi, \tau)$ в сечении $\xi = 2$. Обе кривые, вычисленные по формулам (77) и (78), практически совпали.

Таким образом, как показывают приведенные рассуждения, даже для частично ограниченной области нахождения аналитических решений волновых уравнений в задачах нестационарной теплопроводности представляет собой достаточно трудоемкую вычислительную проблему аналитической теплофизики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложены принципиально новые результаты аналитической теплофизики, относящиеся к локально-неравновесному теплообмену в терминах краевых задач нестационарной теплопроводности для уравнений гиперболического типа. Развита методика нахождения точных аналитических решений указанного вида задач теплопереноса для областей канонического типа на основе обобщенных уравнений нестационарной теплопроводности, охватывающих одновременно три системы координат: декартовую, цилиндрическую и сферическую. Рассмотрена серия практических задач нестационарного теплопереноса для частично ограниченных областей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 550 с.
2. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитические методы теории теплопроводности и ее приложения. М.: URSS, 2018. 1080 с.
3. Зарубин В.С. Инженерные методы решения задач теплопроводности. М.: Энергоатомиздат, 1983. 328 с.
4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
5. Лыков А.В. Теплопроводность и диффузия. М.: Гизлегпром, 1941. 196 с.
6. Cattaneo C. Sulla Conduzione de Calore // Atti del Seminario Matematico e Fisico dell. Universita di Modena. 1948. V. 3. P. 83.
7. Vernotte P. Les paradoxes de la theorie continue de l'equation de la chaleur // Compte Rendus. Acad. Sci. Paris. 1958. V. 246. № 22. P. 3154.
8. Maxwell J.C. On the Dynamical Theory of Gases // Phil. Trans. Royal Soc. London. 1967. V. 157. Part. 1. P. 49.
9. Tissa L. Transport Phenomena in Helium-2 // Nature. 1938. V. 141. № 3577. P. 913.
10. Ландау Л.Д. Теория сверхтекучести гелия 2 // ЖЭТФ. 1941. Т. 2. № 6. С. 592.
11. Пешков В.П. Определение скорости распространения второго звука в гелии // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 8. С. 744.
12. Ward J.C., Wilks J. Second Sound and the Thermo-mechanical Effect at Very Low Temperatures // Philos. Mag. 1952. V. 43. № 336. P. 48.
13. Dingle R.B. The Velocity of Second Sound in Various Media // Proc. Phys. Soc. 1952. V. 65. № 396A. P. 1040.
14. London F. Superfluids 2. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 1954. P. 101.
15. Ackermann C.C., Guyer R.A., Bertman B., Fairbank H.A. Second Sound in Solid Helium // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 16. № 18. P. 789.
16. Гуревич В.Л., Шкловский Р.П. К теории второго звука в полупроводниках // ФТТ. 1966. Т. 8. № 10. С. 3050.
17. Гуржи Р.Н., Конторович В.М. Электронный звук в металлах // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. № 3. С. 1105.
18. Гуржи Р.Н. О втором звуке в твердых телах // ФТТ. 1965. Т. 7. № 12. С. 3515.
19. Кащеев В.Н. Распространение второго звука в газе магнонов // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ.-техн. наук. 1969. № 2. С. 36.
20. Chester M. Second Sound in Solids // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 5. P. 2013.
21. Kaliski S. Wave Equations in Thermoelasticity // Bull. Acad. Polon. Sci. Techn. 1965. V. 13. № 5. P. 409.
22. Herwig H., Beckert K. Experimental Evidence about Controversy Concerning Fourier or Non-fourier Heat Conduction in Materials with Non-homogeneous Inner Structure // Heat Mass Transfer. 2000. V. 36. P. 387.
23. Mitra K., Kumar S., Vedavars A., Mjallemi M.K. Experimental Evidence of Hyperbolic Heat Conduction in Processed Meat // Heat Transfer. Trans. ASME. V. 117. № 3. P. 568.
24. Кирсанов Ю.А., Кирсанов А.Ю. Об измерении времени тепловой релаксации твердого тела // Изв. РАН. Энергетика. 2015. № 1. С. 113.
25. Кирсанов Ю.А. Влияние тепловой релаксации и термического демпфирования на переходные процессы при циклических граничных условиях // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 549.
26. Карташов Э.М. Аналитические решения гиперболических моделей теплопроводности // ИФЖ. 2014. Т. 87. № 5. С. 1072.
27. Формалев В.Ф. Теплопроводность анизотропных тел. Аналитические методы решения задач. М.: Физматлит, 2014. 310 с.
28. Формалев В.Ф., Колесник С.А. О тепловых солитонах при волновом теплопереносе в ограниченных областях // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 543.
29. 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.
30. Карташов Э.М. Оригиналы операционных изображений для обобщенных задач нестационарной теплопроводности // Тонкие хим. технологии. 2019. Т. 14. № 4. С. 77.
31. Карслоу Г., Езер Д. Операционные методы в прикладной математике. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 294 с.
32. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1965. 716 с.

УДК 539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН В ПОРИСТОЙ МЕДИ МЕТОДОМ СГЛАЖЕННЫХ ЧАСТИЦ (SPH)

© 2021 г. С. А. Мурзов^{1,2,*}, А. Н. Паршиков^{1,2}, С. А. Дьячков^{1,2},
М. С. Егорова^{1,2}, С. А. Медин¹, В. В. Жаховский^{1,2}

¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН),
Москва, Россия

²ФГУП “Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики
им. Н.Л. Духова” (ФГУП “ВНИИА”), Москва, Россия

*E-mail: murzovs@gmail.com

Поступила в редакцию 30.12.2019 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

В работе рассчитываются параметры ударной адиабаты пористого материала в мезоскопической постановке с помощью разработанного метода подвижного окна наблюдения. Пористый материал представляется в виде каркаса из сплошного вещества, заполняющего пространство между порами, механические свойства и ударная адиабата которого зачастую хорошо известны. Суть метода состоит в следующем: несжатое вещество втекает в расчетную область с постоянной скоростью, а скорость вытекания из области подбирается итерациями так, чтобы фронт волны установился неподвижным относительно окна, так как для расчета ударных адиабат необходимо достижение стационарного режима распространения ударной волны. Моделирование ударных волн выполнено как в стандартной постановке с неподвижным поршнем (методом обращенного движения), так и в системе подвижного окна наблюдения. Продемонстрировано, что после достижения стационарного режима волновые профили, полученные обоими методами, идентичны. В качестве примера рассчитаны ударные адиабаты пористой меди, которые хорошо воспроизводят экспериментальные данные для разной пористости. Предлагаемый мезоскопический метод расчета отклика пористых материалов на ударное сжатие в подвижном окне открывает возможность прямого расчета искомых ударных адиабат при пористости материалов, ранее не исследованных экспериментально.

DOI: 10.31857/S0040364421020095

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование сверхзвуковых скачков, таких как стационарные ударные волны (УВ) или волны детонации (ДВ), распространяющихся с постоянной скоростью в среде, может потребовать больших вычислительных затрат, так как переход в стационарный режим распространения может занять значительное время, потому что требуется рассматривать образцы достаточно большой протяженности при моделировании в системе координат неподвижного образца или неподвижного поршня [1].

Мезоскопическое моделирование УВ [1–4] в системе координат неподвижного образца или неподвижного поршня, как схематически изображено на рис. 1, приводит к увеличению затрачиваемого вычислительного времени пропорционально квадрату длины пробега УВ (при постепенной подаче несжатого материала в расчетную область перед фронтом УВ), так как УВ распространяется по все большей области материала и расчетное время, затрачиваемое на шаг моделирования, растет пропорционально длине пробега

УВ. При этом ударная волна в веществе с мезоструктурой в виде пор, гранул или смеси из разных веществ приводит к появлению зоны осцилляции напряжений за фронтом УВ. В работе [1] исследовано ударное сжатие пористого алюминия методом обращенного движения, где показана необходимость увеличения времени расчета для исследования стационарности УВ с ростом пористости и снижением амплитуды воздействия. Работа авторов [2] представляет первые попытки учитывать влияние неоднородностей, пор и ансамблей пор в трехмерном гидродинамическом моделировании. К настоящему времени мезоскопическое моделирование ударных волн в пористых материалах проводится в том числе методом молекулярной динамики [3] на нанометровом масштабе пор. Мезоскопическое моделирование распространения ударной волны по реагирующему материалу с переходом ударной волны в детонационную [4] может поставить отдельные задачи для крупномасштабного моделирования, где характерные времена термически активированных реакций разложения при схлопывании

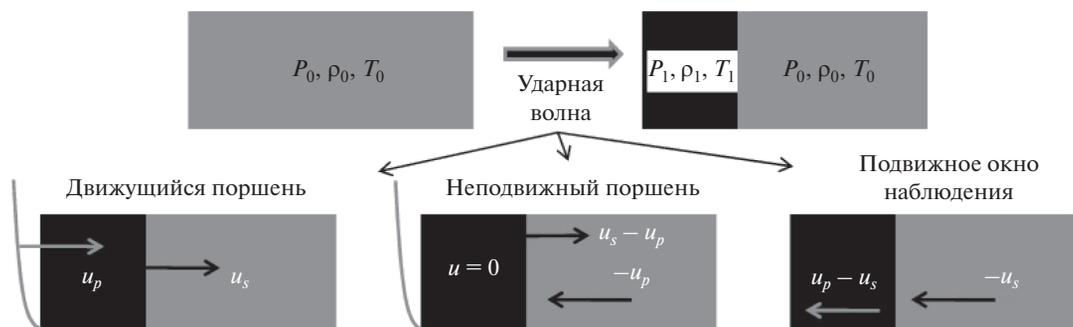


Рис. 1. Различные системы координат в моделировании ударной волны; u_p и u_s полагаются в системе отсчета покоящейся мишени.

пор и длина пробега до детонации могут различаться на несколько порядков.

В организации входных и выходных границ в расчете методом сглаженных частиц в гидродинамике (SPH) имеется три доминирующих подхода. Первый из них представлен работами [5–8], где предлагается задавать границы слоями пограничных частиц, размещаемыми за проницаемыми границами. Положение этих частиц меняется в соответствии с их скоростью. Так, пограничная частица, переходя через границу входного условия, становится реальной расчетной. И наоборот, реальная частица, переходящая границу выходного условия, становится пограничной и затем удаляется по мере удаления от этой границы. В работе [5] введены неотражающие граничные условия входа и выхода, где несколько слоев частиц вблизи границ получают свое состояние на основе оценки значений инвариантов Римана для частиц из расчетной области и условия нулевых инвариантов Римана, соответствующих акустическим волнам, распространяющимся внутрь области от границ. Данные граничные условия применимы в том числе для дозвукового режима распространения течения и способны моделировать вытекание вещества из расчетной области.

Второй подход [9] является обобщением полуаналитических граничных условий с использованием искусственно введенных сегментов (отрезков), описывающих границу [10]. Так, новые частицы у входной границы появляются на месте точек-частиц контакта двух соседних сегментов в соответствии с дифференциальным уравнением изменения массы по времени, определяющим плотность потока массы. Удаление частиц на выходе происходит с поглощением массы точками-частицами. Третий подход реализует зеркальные отражения частиц за границы [11–13], при этом отражение частиц происходит лишь по координате. В настоящей работе используется подход, наиболее близкий к представленным в [5, 6], так как он является самым простым для реализации из трех рассмотренных.

Моделирование в подвижном окне наблюдения позволяет достигнуть истинно стационарного состояния ударной волны в пористом материале. В работе [14] был предложен метод молекулярно-динамического моделирования в подвижной системе координат, привязанной к фронту УВ. В этом методе фронт УВ покоится в расчетной области, а несжатое вещество втекает в него с постоянной скоростью, равной по модулю скорости движения УВ. Для получения эквивалентной ударной волны в системе координат неподвижной жесткой стенки (рис. 1) необходимо произвести моделирование столкновения образца при начальной скорости $-u_p$ на неподвижную жесткую стенку. В результате столкновения со стенкой вещество останавливается и в нем формируется УВ, распространяющаяся со скоростью $u_s - u_p$.

В настоящей работе этот метод модифицирован для целей гидродинамического моделирования стационарных УВ с помощью параллельного кода [15], использующего бессеточный контактный метод сглаженных частиц (contact smoothed particle hydrodynamics – CSPH) [16, 17]. Метод CSPH является модификацией метода SPH, где скорости и напряжения в точке контакта SPH-частиц определяются из решения задачи Римана.

При стандартном моделировании отклика пористого материала на ударное воздействие этот материал, как правило, представляется сплошной средой, поэтому требуется знание ударной адиабаты такой среды. В наиболее интересной с точки зрения практики области невысоких нагрузок значительный вклад в реакцию материала на воздействие будут вносить его прочностные характеристики. Рассчитать ударную адиабату для этой области воздействий, пользуясь лишь знанием уравнения состояния сплошного вещества, не представляется возможным. Экспериментальное же определение ударной адиабаты требует затрат на создание и испытание реальных образцов, что не всегда возможно, если речь идет о предполагаемом, а не об уже существующем материале. В предлагаемой работе вычисляются ударные адиабаты пористой меди для разных пористостей

Параметры среды, используемые в моделировании

	$\rho_0, \text{г/см}^3$	Γ	$c_a, \text{км/с}$	s_a	$G, \text{ГПа}$	$Y, \text{ГПа}$
Модель 1	8.924	1.7	3.91	1.51	0	0
Модель 2	8.96	1.7	4.184	1.4205	43	0.35

в мезоскопическом моделировании с использованием известных механических свойств и ударной адиабаты сплошной меди.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СРЕДЫ

Модель формулируется в приближении сплошной среды, в котором используются законы сохранения массы, импульса и энергии, дополненные материальными уравнениями, описывающими механический отклик среды на деформацию [18]:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{U} &= 0, \quad \rho \dot{\mathbf{U}} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0, \\ \rho \dot{E} - \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{U}) &= 0, \quad \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{S} - P(\rho, e) \mathbf{I}. \end{aligned}$$

Для определения девиатора напряжений в упругой среде используется закон Гука

$$\dot{\mathbf{S}} - \boldsymbol{\Omega} \mathbf{S} + \mathbf{S} \boldsymbol{\Omega} = 2G \dot{\boldsymbol{\epsilon}},$$

где \mathbf{S} – девиаторная часть тензора напряжений; $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напряжений; $P(\rho, e)$ – давление (шаровая часть тензора напряжений, взятая с обратным знаком, определяемая из уравнения состояния); ρ – плотность; \mathbf{U} – вектор массовой скорости; $E = E_{\text{int}} + (\mathbf{U}^2/2)$ – сумма внутренней и кинетической энергий единицы массы вещества; \mathbf{I} – единичный тензор; G – модуль сдвига упругого материала; $\boldsymbol{\epsilon}$ – тензор девиаторной части скорости деформации; $\boldsymbol{\Omega}$ – матрица угловой скорости частицы. В случае жидкости девиаторная часть напряжений равна нулю.

Тензор девиаторной части скорости деформации

$$\dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \dot{\mathbf{e}} - \text{tr}(\mathbf{e}^2)/3,$$

где полная скорость деформации и угловая скорость в частице определяются из уравнений

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{e}} &= 0.5((\nabla \otimes \mathbf{U})^T + \nabla \otimes \mathbf{U}), \\ \boldsymbol{\Omega} &= 0.5(\nabla \otimes \mathbf{U} - (\nabla \otimes \mathbf{U})^T), \end{aligned}$$

\otimes – знак тензорного произведения. Используемый в работе метод сглаженных частиц, в отличие от сеточных схем, вместо континуума рассматривает дискретное представление среды в виде системы частиц, допускающих произвольную связность друг с другом. Использование решения задачи о распаде произвольного разрыва (задачи Римана) позволяет обойтись без добавления искусственной вязкости и обеспечить монотонность решения вблизи контактных границ. Используется консервативная формулировка закона сохранения энергии. При расчете тензора скорости деформации учитывается его вращение аппроксимацией из [16, 18].

Уравнение состояния меди задано в форме Ми–Грюнайзена:

$$P - P_H = \Gamma \rho (e - e_H),$$

где e – удельная внутренняя энергия; Γ – параметр Грюнайзена; в качестве опорных кривых давления и внутренней энергии используются их величины на ударной адиабате:

$$P_H = \rho_0 c_a^2 \frac{1-x}{[1-s_a(1-x)]^2}, \quad e_H = P_H \frac{1-x}{2\rho_0}.$$

При плотности вещества ρ выше начальной ρ_0 ($x = \rho_0/\rho < 1$) состояние вещества описывается ударной адиабатой вида $u_s = c_a + s_a u_p$, где u_s – скорость ударной волны, u_p – скорость вещества, c_a , s_a – коэффициенты. При плотности вещества ниже начальной ($x > 1$) использовалась линейно-упругая кривая давления с согласованным модулем объемного сжатия:

$$P_H = \rho_0 c_a^2 (1-x), \quad e_H = c_a^2 (1-x)^2.$$

При моделировании ударных волн в стандартной постановке с неподвижным поршнем материал рассматривался как сжимаемая жидкость, уравнение состояния для которой задано в форме Ми–Грюнайзена. Константы вещества приведены в таблице (модель 1).

Для моделирования в подвижной системе координат используется модель 2, константы которой соответствуют результатам молекулярно-динамического моделирования меди. Аппроксимация ударной адиабаты получена в моделировании монокристаллической меди методом [14]. Модель упругопластического течения использует условия на цилиндре текучести Мизеса, ограничивая величину интенсивности напряжений

$$\sigma_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{3}{2} \text{tr}(\mathbf{S}^2)}$$

соответствующим масштабированием компонент девиатора напряжений

$$S_{ij} = \begin{cases} S_{ij}, & \text{если } \sigma_{\text{eq}} \leq Y \\ \frac{S_{ij} Y}{\sigma_{\text{eq}}}, & \text{если } \sigma_{\text{eq}} > Y, \end{cases}$$

где Y – предел текучести.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Моделирование в подвижной системе координат имеет целью получение стационарного режима распространения УВ, при котором ударный фронт остается неподвижным относительно расчетной области (окна наблюдения). Расчетная область мо-

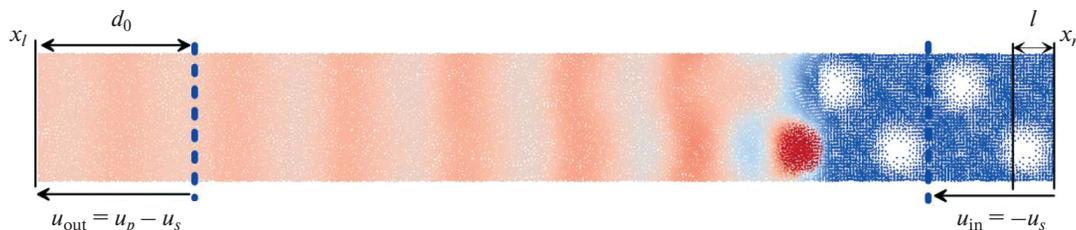


Рис. 2. Схема расчетной области при моделировании ударной волны в подвижном окне методом сглаженных частиц.

делирования, схематически изображенная на рис. 2, состоит из зон подачи вещества через правую границу окна, ударного сжатия и выхода вещества из расчетной области с последующим удалением вещества на левой границе окна. Детали алгоритма обсуждаются ниже на примере моделирования методом сглаженных частиц. При моделировании CSPH методом стационарной УВ в окне наблюдения происходит создание потока новых частиц на входе в окно и удаление такого же потока частиц при выходе из окна. Таким образом, расчет производится с конечным количеством частиц и может производиться неограниченно долго, в отличие от расчетов в неподвижной системе координат, где требуется включать в расчет все новые и новые частицы, переходящие через ударный фронт в связи с пробегом УВ по образцу. Помимо этого очевидного преимущества, моделирование в подвижном окне дает возможность расчета с более мелким размером SPH-частиц, что особенно важно для УВ в пористых материалах, так как ширина фронта волны в пористом материале значительно больше, чем в сплошном веществе, а из-за колебаний давления при коллапсе пор необходима постановка зоны выхода вещества и границы удаления на значительных расстояниях. Относительная величина колебаний давления во фронте УВ растет с увеличением пористости образца и уменьшается с ростом скорости УВ, что необходимо учитывать при моделировании. Поэтому моделирование первоначально проводится для сильной УВ, а затем полученное течение используется для получения УВ с меньшим давлением путем перезапуска расчета с преобразованными скоростями частиц. Программная реализация метода подвижного окна выполнена в виде модуля для параллельного программного комплекса CSPH&VD³, разрабатываемого во ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова» авторами [15].

В начальный момент времени расчетная область подготавливается в виде прямоугольного параллелепипеда. Область плотно заполняется SPH-частицами по узлам гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. После этого запускается алгоритм «встряхивания» частиц [19] для достижения упаковки, близкой к жидкой, в которой дальнейший кристаллический порядок отсутствует. Подготовка «жидкой» упаковки состоит в воздействии на частицы случайных объемных сил, способствующих встряхиванию частиц, с постепенным затуханием

их амплитуды, а также во введении сил трения для полной остановки частиц. Затем в образце вырезаются поры требуемого размера.

РАСЧЕТНАЯ ОБЛАСТЬ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ В ПОДВИЖНОМ ОКНЕ

Поперечные размеры образца составляют $L_y \times L_z = 20 \times 20$ мкм², вдоль этих направлений заданы периодические граничные условия. Длина образца вдоль оси X составляла $L_x \approx 0.57$ мм. Начальный размер SPH-частиц равен $1/\sqrt{2}$ мкм, что соответствует 20 периодам ГЦК-решетки в поперечном направлении расчетной области. Сферические поры создаются в узлах другой ГЦК-решетки, причем ось X является направлением [100] решетки. В одной кубической ячейке размерами $20 \times 20 \times 20$ мкм³ располагаются четыре поры с координатами центров $(-5, 5, 5)$, $(-5, -5, 5)$, $(-5, 5, -5)$, $(-5, -5, -5)$ в микрометрах, которые отсчитываются от центра ячейки при выборе осей вдоль ее ребер. Решетка пор имеет период, равный поперечному размеру расчетной области, а радиус пор составляет $r_p = 4.9854$ мкм и соответствует пористости $m = L_z^3 / (L_z^3 - 4 \times 4\pi r_p^3 / 3) = 1.35$.

SPH-частицы удаляются после пересечения плоскости с фиксированной координатой $x = x_l$ левой границы окна. Приграничными считаются частицы внутри расчетной области вблизи плоскости удаления, а именно, частицы с координатами $x < x_l + d_0$, где d_0 — ширина зоны выхода. В этой зоне вместо системы уравнений гидродинамики решается лишь уравнение движения для координат приграничных частиц, при этом их скорости одинаковы и равны отрицательной скорости выхода $u_{out} \rightarrow u_p - u_s$, а поперечные компоненты скорости полагаются равными нулю. Все остальные, а именно, плотность, энергия и другие термодинамические величины, остаются неизменными и равными последним своим значениям перед попаданием в зону выхода. Здесь и далее сохраняются для скорости поршня u_p и скорости УВ u_s их обычные положительные значения, измеренные в системе координат неподвижного несжатого вещества. Для создания ударно-волнового сжатия в веществе необходим механизм передачи давления от частиц изнутри приграничной зоны к ча-

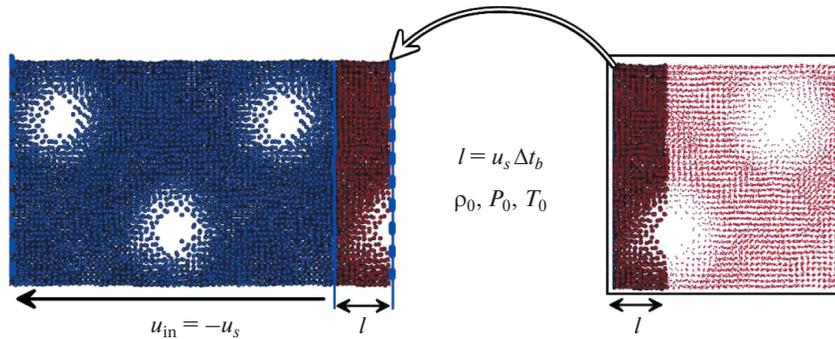


Рис. 3. Схема входа вещества в подвижное окно; синий цвет – вставленные ранее частицы, темно-красный – вставка новых слоев частиц, красный – потенциально вставляемый объем.

стицам вне ее, который реализуется посредством их взаимодействия, что естественным образом создает УВ при соответствующей разнице массовых скоростей, давления и плотности между этими частицами. При этом межчастичным взаимодействиям запрещено менять состояние приграничных частиц.

Граница подачи вещества имеет переменное положение, которое может варьироваться в ходе расчета на величину в несколько слоев SPH-частиц. Это связано с программной реализацией CSPH&VD³, где вставка нового слоя возможна лишь в момент обновления списка соседних частиц. Обновление списка соседей происходит через небольшое число шагов интегрирования Δt_b (около 10), но переменный шаг по времени в гидродинамическом моделировании приводит к тому, что правая граница, двигаясь с постоянной скоростью u_s , проходит разное расстояние за одинаковое число шагов интегрирования. Положение границы равномерно смещается в отрицательном направлении оси X , но скачком изменяет свое положение в положительном направлении при вставке новых слоев SPH-частиц. Поэтому граница вблизи подачи вещества характеризуется дискретностью своего положения. Для такой послойной подачи подготовка малого образца с порами производится до начала моделирования. При этом используется образец с поперечными размерами $L_y \times L_z$, равными поперечному размеру исходного образца, и такого же размера вдоль оси X . В данном образце укладывается ровно один период вышеописанной ГЦК-решетки сферических пор, а подготовка образца проводится подобно основному образцу. Из данного образца формируется структура из набора связанных списков. Каждый связанный список хранит в себе положение SPH-частиц, находящихся в одном слое ГЦК-решетки вдоль оси X . Таким образом, в момент подачи вещества определяются номера связанных списков из данного набора и происходит последовательная вставка всех частиц из этих слоев. Вдоль оси X задано периодическое граничное

условие, т.е. после последнего слоя подается первый слой.

На схеме рис. 3 показана зона входа частиц в расчетную область. Новые наборы слоев частиц изображены темно-красным цветом, синим – частицы, уже участвующие в расчете, а оставшиеся красные частицы будут вставляться по мере освобождения места вблизи правой границы образца. Положение вставляемого слоя учитывает положение последнего вставленного слоя. Когда вставка из вещества доходит до конца красного образца, то слои начинают вставляться, начиная с первого, т.е. процесс периодически повторяется. Частицы в зоне входа вещества имеют координаты $x > x_r - d_i$, где d_i – ширина зоны входа, x_r – правая граница расчетной области. Границы зоны входа показаны синими пунктирными линиями на рис. 3. Частицы внутри зоны входа движутся равномерно и прямолинейно вплоть до попадания в зону расчета межчастичного взаимодействия, при этом массовая скорость всех частиц направлена вдоль оси X и равна скорости входа $u_{in} = -u_s$. Отметим еще раз, что скорость входа является фиксированной на протяжении всего времени моделирования и равна скорости УВ в стационарном режиме, а скорость выхода является переменной контролируемой величиной, которая требует подстройки для достижения стационарности ударного фронта. Значение скорости выхода изменяется таким образом, чтобы стабилизировать ударный фронт в желаемом положении внутри подвижного окна.

ПОЛУЧЕНИЕ СТАЦИОНАРНОГО УДАРНОГО ФРОНТА

Пусть в начальный момент времени в окне задан образец с определенной мезоскопической структурой, имеющий среднюю начальную плотность ρ_{00} и состоящий из N_0 частиц. Если в системе распространяется УВ и сжатое вещество обладает большей плотностью, то при достижении стационарного режима следует ожидать увеличения полного числа SPH-частиц N_f относительно начального числа, т.е. $N_f > N_0$. Условие стацио-

нарности требует такого положения ударного фронта, при котором количество частиц равно N_f и ударный фронт неподвижен. Однако в случае высокой пористости возможен аномальный ход ударной адиабаты, когда плотность за ударным фронтом уменьшается, и тогда $N_f < N_0$. В этом случае вместо числа частиц предпочтительнее иметь дело со средним давлением в окне наблюдения

$$\bar{P} = \int P(x)dx/L_x,$$

которое в УВ всегда больше начального давления P_0 в несжатом образце. Таким образом, можно определить целевую функцию, которая однозначно задает положение ударного фронта в зависимости от числа частиц N :

$$\omega = N/N_f.$$

Если целевой величиной является среднее давление, то

$$\omega = \bar{P}/\bar{P}_f.$$

Опишем итерационный алгоритм обратной связи для подбора массовой скорости u_{out} на выходе из окна, а также технику проведения такого расчета на примере сплошного образца. Цель этого алгоритма состоит в нахождении неизвестной скорости u_p , при которой ударный фронт стабилизируется при $u_{out} = u_p - u_s$.

Для этого будем управлять скоростью выхода в зависимости от числа частиц или среднего давления с помощью простой управляющей функции

$$u_{out}(\omega) = -\beta\omega. \quad (1)$$

Выбранная зависимость является убывающей функцией, что необходимо, чтобы гарантировать сходимость алгоритма к $u_{out} = u_p - u_s$ при некотором ω^* . Чтобы в стационарном режиме получить $\omega = 1$, заранее неизвестный подгоночный параметр скорости β должен стать равным по модулю скорости выхода. С целью достижения $\beta \rightarrow -(u_p - u_s)$ введем корректирующее уравнение для изменения параметра β за одну итерацию:

$$\Delta\beta_i = \alpha\Delta t_b (\Delta\omega_i - \Delta\omega_i^w),$$

где i – номер итерации, α – управляющий параметр, а также используются скорости наблюдаемого изменения целевой функции $\Delta\omega_i = (\omega_i - \omega_{i-1})/\Delta t$ за время Δt и “желаемой” скорости сходимости $\Delta\omega_i^w = (1 - \omega_i)/\tau$. Таким образом, если скорость сходимости, наблюдаемая в моделировании, отличается от скорости, желательной для того, чтобы решение сходилась к $\omega = 1$ за характерное время τ , параметр β будет скорректирован в нужном направлении.

В дополнение к описанному алгоритму для ускорения выхода ударного фронта на стационарное положение используется объемная сила

для всех частиц с давлением выше некоторого порогового $P > P^*$, пропорциональная отклонению массовой скорости SPH-частицы от u_{out} . Данная сила отключается автоматически, если система приближается к стационарному положению $|\omega - 1| < \varepsilon$ ($\varepsilon = 0.03$), однако при отклонении от стационарного значения включается режим “грубой” настройки скорости выхода каждый раз, когда система оказывается достаточно отклонена от стационарного состояния. На рис. 4 представлен пример сходимости скорости выхода на стационарное значение $u_{out} = -2.34$ км/с. При этом уровень шума скорости выхода в стационарном режиме составляет приблизительно 0.05%. Поэтому ошибка расчета давления УВ также равна 0.05% при фиксированной начальной плотности и скорости УВ, так как $P = \rho_{00}u_s u_p$.

СРАВНЕНИЕ ВОЛНОВЫХ ПРОФИЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПОДВИЖНОМ ОКНЕ И В СИСТЕМЕ НЕПОДВИЖНОГО ЖЕСТКОГО ПОРШНЯ

Проведем сравнение результатов моделирования УВ в подвижном окне и при нагружении материала жестким поршнем (случай неподвижного поршня соответствует удару образца о жесткую стенку). Для задания граничного условия на жестком поршне используется взаимодействие SPH-частиц с их зеркальными образами, которые получают отражением нормальной компоненты скорости частиц и их положения относительно плоскости жесткого поршня [20]. Задание граничного условия в подвижном окне предполагает фиксированную скорость входа, при этом стационарная скорость выхода вещества из расчетной области определяет скорость натекания вещества на поршень. Для точного определения скорости в УВ необходимо получить стационарный режим, поэтому сначала проводилось моделирование в подвижном окне, и затем вычислялась скорость натекания вещества. Далее проводилось моделирование УВ в точно таком же образце с неподвижной жесткой стенкой.

На рис. 5 красными линиями представлены профили плотности, массовой скорости, давления и девиаторов напряжений, полученные в подвижной системе координат. Скорость ударной волны $u_s = 3.5$ км/с равна (с противоположным знаком) скорости входа вещества $u_s = -u_{in}$ в расчетную область. В результате моделирования получена стационарная скорость выхода $u_{out} = -2.34$ км/с, откуда вычисляется массовая скорость за фронтом ударной волны $u_p = u_s + u_{out} = 1.16$ км/с относительно покоящегося несжатого образца.

Для получения эквивалентной ударной волны в системе координат неподвижной жесткой стенки (рис. 1) необходимо произвести моделирование столкновения образца меди с начальной ско-

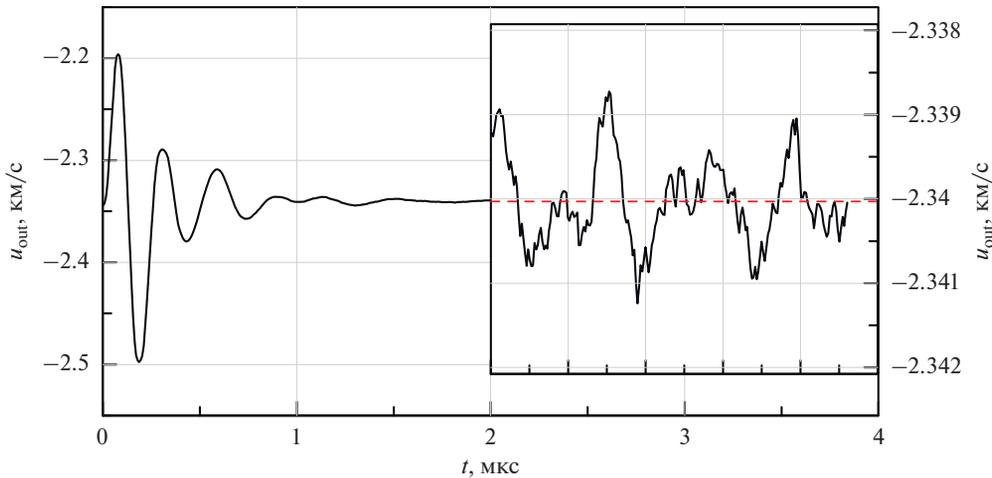


Рис. 4. Установление скорости вытекания u_{out} вещества из расчетной области подвижного окна наблюдения для $u_s = 3.5$ км/с; красная пунктирная линия – стационарное значение скорости $u_p - u_s$; на вставке – флуктуации скорости в увеличенном масштабе скорости.

ростью вдоль оси $X U_x = -u_p$ с неподвижной жесткой стенкой. В результате столкновения вещество останавливается и образуется УВ, распространяющаяся со скоростью $U_s = u_s - u_p$. На рис. 6 черные пунктирные линии показывают соответствующие величины плотности и напряжений, а также профиль преобразованной массовой скорости, полученный из исходного профиля скорости вычитанием скорости УВ в данной системе координат $\dot{U}_x = U_x - U_s$. Наблюдается согласие в полученных профилях, что означает эквивалентность в возможности задания граничного условия для создания ударных волн в системе координат неподвижного ударного фронта.

Отметим, что плотность SPH-частиц имеет периодический характер, что связано с явным зада-

нием мезоскопической структуры и периодичностью геометрии пор. При этом сохраняющиеся осцилляции плотности за областью релаксации давления являются результатом неоднородной плотности SPH-частиц, вызванной неоднородным прогревом частиц, вовлеченных в процессе схлопывания пор. Показанные на рис. 5 профили подобраны таким образом, чтобы распространяющаяся УВ была в одинаковой фазе в обеих системах отсчета, что позволило сопоставить профили явно.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ УДАРНЫХ ВОЛН В ПОРИСТОЙ МЕДИ

Гидродинамическая постановка. Моделирование ударного нагружения пористой меди производится в приближении сжимаемой жидкости

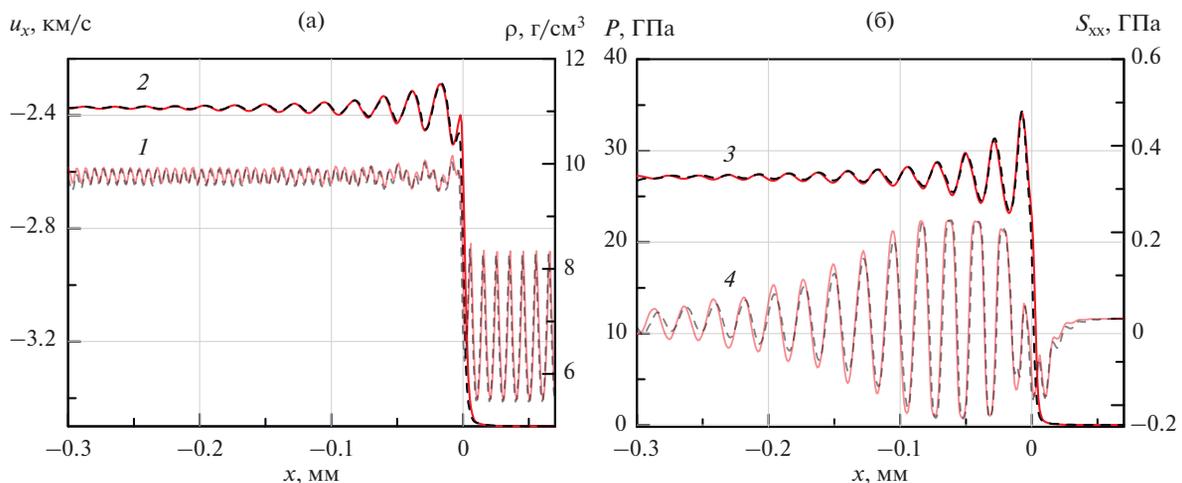


Рис. 5. Профили стационарных УВ одинаковых амплитуд, полученных при моделировании упругопластической пористой меди методом подвижного окна (красные линии) и в системе неподвижного поршня (черный пунктир); профили: (а) – плотности (1) и скорости (2) течения, (б) – давления (3) и девиатора напряжений (4).

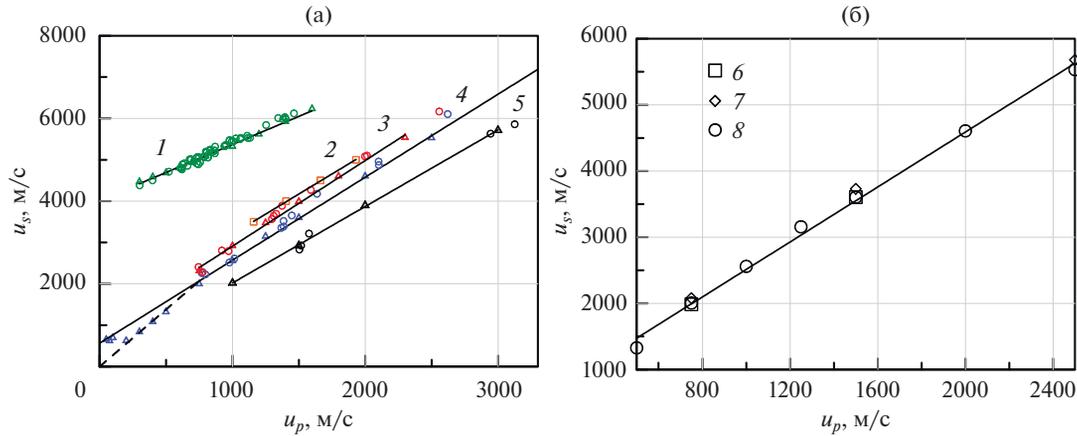


Рис. 6. Расчетные ударные адиабаты (а) пористой меди (треугольники – неподвижная жесткая стенка, квадраты – подвижное окно) сравниваются с экспериментальными данными [21] (окружности) при различных начальных плотностях: 1 – 8.924 г/см³, 2 – 6.637, 3 – 6.3, 4 – 5.7, 5 – 4.5; прямые сплошные линии – линейная аппроксимация $u_s(u_p)$, пунктирная линия – расчет по (2); (б) – сравнение ударных адиабат пористой меди при плотности 5.7 г/см³ для различных размеров пор и начальных размеров SPH-частиц в микрометрах соответственно: 6 – 142.5 и 5; 7 – 28.5 и 1; 8 – 28.5 и 0.5.

для SPH-частиц меди с использованием модели 1 и метода обращенного движения в системе неподвижной жесткой стенки. Исходный образец готовится с явным заданием мезоскопической структуры пор с размерами, соответствующими заданной пористости. Для моделирования распространения ударной волны в пористой меди использовалась структура, состоящая из последовательности кубов с парой пор, имеющих центр на главной диагонали, как описано в [22]. Размеры образцов составляли $1036 \times 80 \times 80$ мкм³.

Результаты проведенного моделирования для меди с различной пористостью хорошо согласуются с экспериментальными ударными адиабатами в имеющемся диапазоне экспериментальных данных. Также проведено моделирование ударного нагружения пористой структуры при низких скоростях воздействия и начальной плотности образца 5.7 г/см³.

Ударная адиабата сплошного вещества и ударная адиабата, полученная в CSPH-расчетах, представлены на рис. 6а. Результаты масштабирования при пропорциональном увеличении линейных размеров системы без изменения числа SPH-частиц показаны на рис. 6б. На этом же рисунке показан результат моделирования с более мелким размером SPH-частиц при фиксированной геометрии пор, что показывает сходимость полученных результатов по размеру SPH-частиц. На рис. 6а представлено сравнение с экспериментальными данными из [21], где черными линиями показана линейная аппроксимация полученных в моделировании ударных адиабат при различной пористости. Представленные данные находятся в пределах погрешности экспериментальных ударных адиабат в рассматриваемом диапазоне. Однако для моделирования сильных УВ в материалах с

большой пористостью необходимо применять модель сплошного вещества для более высоких плотностей энергии [23].

В моделировании УВ с начальной плотностью 5.7 г/см³ в области малых значений амплитуды УВ наблюдается отклонение от линейной зависимости u_s от u_p , которая характерна для высоких скоростей удара $u_p > 750$ м/с. Данная часть кривой может быть приближенно описана процессом полного схлопывания вакуумированных пор при пренебрежимо малом скачке давления. Если допустить, что коллапс пор происходит без сопротивления и нагрева, то плотность вещества за ударной волной можно оценить величиной плотности сплошной меди ρ_0 . Тогда закон сохранения массы на ударном скачке записывается в виде

$$\rho_{00}u_s = \rho_1(u_s - u_p),$$

где ρ_{00} – начальная плотность пористого материала, ρ_1 – плотность вещества в ударной волне. В приближении $\rho_1 \approx \rho_0$ [24, 25]:

$$u_s = \rho_0 u_p / (\rho_0 - \rho_{00}). \quad (2)$$

Оценка с использованием уравнения (2) показана пунктирной линией на рис. 5а для исходной плотности 5.7 г/см³. При скорости удара $u_p < 200$ м/с скорость ударной волны выходит на постоянное значение, при этом из-за низких амплитуд давления сжатия повышается относительная амплитуда осцилляций давления на фронте, в результате чего снижается точность определения скорости фронта и давления на фронте.

Упругопластическая постановка. При экспериментальном определении отклика материала на ударное сжатие измеряется напряжение в сжатом материале, которое зависит от режима упругопла-

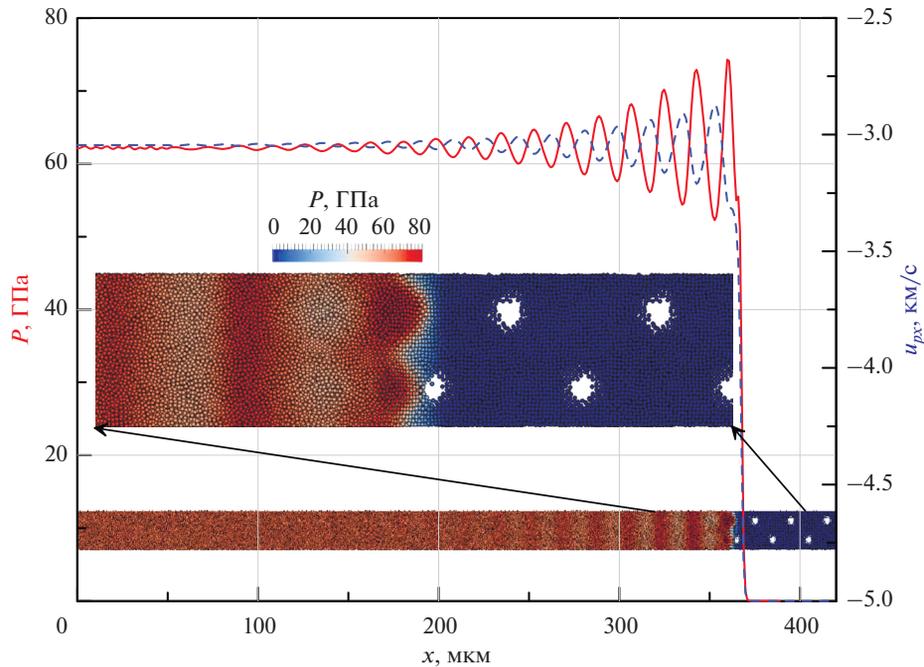


Рис. 7. Профили давления и скорости течения при моделировании в подвижном окне стационарной УВ со скоростью $u_s = 5$ км/с; на вставках – двумерный срез середины образца с явным изображением SPH-частиц шарами одинакового размера; шкала – давление внутри частиц.

стического деформирования. В мезоскопическом моделировании пористого материала предлагается учесть прочностные свойства каркаса сплошного материала, которые дают отдельный вклад в наблюдаемое напряженное состояние. Следует отметить, что данный эффект особенно важен для определения ударной адиабаты при такой амплитуде воздействия на материал, когда давление в УВ сравнимо с девиаторной частью напряжений. В используемой упругопластической модели величина девиаторов напряжений ограничена условием на цилиндре Мизеса, радиус которого по порядку величины равен пределу текучести Y , что может служить оценкой амплитуд ударных волн, где ударная адиабата пористого материала определяется прочностными эффектами в сплошной меди. Рассмотренный диапазон напряжений ударного сжатия имеет пластический характер. Получены стационарные ударные волны в пористой меди с использованием упругопластической модели вещества для SPH-частиц. Использовалось подвижное окно с вышеописанной методикой установления стационарного ударного фронта. Моделирование проводилось, начиная со скорости ударной волны $u_s = -u_{in} = 5$ км/с. Выбор функции скорости выхода u_{out} частиц из окна позволяет изменить темп перехода УВ на стационарный режим. В начальный период времени по мере должна пойти УВ большей амплитуды, чем ожидается в стационарном режиме, чтобы иметь и большую скорость распространения, чем скорость подачи вещества. Начальное значение ско-

рости выхода u_{out} для старта расчета (при $t = 0$) оценено из известных ударных адиабат для пористой меди. В частности, использовалась ударная адиабата меди с начальной плотностью $\rho_{00} = 6.3$ г/см³. Плотность сплошной меди для используемого уравнения состояния $\rho_0 = 8.96$ г/см³, что для пористости $m = 1.35$ составляет $\rho_{00} \approx 6.637$ г/см³. Полагая линейной поправкой на изменение массовой скорости u_p в УВ при малом изменении пористости для фиксированной скорости ударной волны u_s , можно положить $u_p(\rho_{00} = 6.637) \approx 6.3/6.637 u_p(\rho_{00} = 6.3)$. Полученные профили скорости и давления имеют осциллирующий характер за фронтом стационарной УВ (рис. 7), причем колебания находятся практически в противофазе, что объясняется адиабатическим изменением внутренней энергии волнами сжатия и разрежения, возникших после коллапса пор за фронтом УВ. Приход ударного фронта к поре приводит к высокой скорости схлопывания пор, что может вызвать кумулятивный эффект и ускорение струй вещества, которые тормозятся при ударе о внутреннюю поверхность поры, вызывая пики давления в профиле. Стоит отметить, что амплитуда колебаний затухает с расстоянием от фронта, и этому способствуют различные механизмы диссипации механической энергии в тепло: процессы многократного сжатия и разгрузки и схемные эффекты метода SPH. Ширина окна выбиралась достаточно большой, чтобы исключить воздействие выходного граничного условия

на процесс затухания колебаний давления, и гарантирует установление стационарного режима распространения УВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мезоскопическое моделирование ударной волны в пористом материале позволяет наблюдать процессы прохождения волны и схлопывания пор, используя только свойства сплошного вещества. Получены стационарные УВ в пористой меди с использованием метода подвижного окна, в котором применяются два граничных условия: фиксированная скорость входа и адаптивная скорость выхода вещества из расчетной области. При этом алгоритм корректировки скорости выхода частиц из расчетной области работает таким образом, чтобы ударный фронт приобрел нулевую скорость в окне и установился в заданном положении расчетной области. Показано, что волновые профили УВ равных амплитуд совпадают при моделировании методами неподвижного поршня и подвижного окна. Полученные фронты стационарных ударных волн имеют осциллирующий характер, что наблюдается при больших скоростях распространения УВ. Представленные ударные адиабаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет получать ударные адиабаты пористых материалов, для которых нет экспериментальных данных по их ударному нагружению.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00697).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Медин С.А., Паршиков А.Н.* Мезомеханическое моделирование ударного сжатия пористого алюминия // Матем. моделирование. 2014. Т. 26. № 1. С. 42.
2. *Mader C.L., Kershner J.D.* The Three-dimensional Hydrodynamic Hotspot Model. Tech. Rep. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA, 1981. LA-UR-85-742.
3. *Zhao F.P., Wu H., Luo S.-N.* Microstructure Effects on Shock Response of Cu Nanofoams // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 073501.
4. *Mi X., Michael L., Nikiforakis N., Higgins A.J.* Meso-resolved Simulations of Shock-to-detonation Transition in Nitromethane with Air-filled Cavities // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 245901.
5. *Lastiwka M., Basa M., Quinlan N.J.* Permeable and Non-reflecting Boundary Conditions in SPH // Int. J. Numer. Meth. Fluids. 2009. V. 61. Iss. 7. P. 709.
6. *Federico I., Marrone S., Colagrossi A., Aristodemo F., Antuono M.* Simulating 2D Open-channel Flows Through an SPH Model // Europ. J. Mech., B: Fluids. 2012. V. 34. P. 35.
7. *Sun P.-N., Colagrossi A., Zhang A.* Numerical Simulation of the Self-propulsive Motion of a Fishlike Swimming Foil Using the δ^+ -SPH Model // Theor. Appl. Mech. Lett. 2018. V. 8. Iss. 2. P. 115.
8. *Alvarado-Rodriguez C., Klapp J., Sigalotti L., Dominguez J., Sanchez E.* Nonreflecting Outlet Boundary Conditions for Incompressible Flows Using SPH // Comp. Fluids. 2017. V. 159. P. 177.
9. *Ferrand M., Joly A., Kassiotis C., Violeau D., Leroy A., Morel F.-X., Rogers B.D.* Unsteady Open Boundaries for SPH Using Semi-analytical Conditions and Riemann Solver in 2D // Comput. Phys. Commun. 2016. V. 210. P. 29.
10. *Ferrand M., Laurence D.R., Rogers B.D., Violeau D., Kassiotis C.* Unified Semi-analytical Wall Boundary Conditions for Inviscid, Laminar or Turbulent Flows in the Meshless SPH Method // Int. J. Numer. Meth. Fluids. 2012. V. 71. Iss. 4. P. 446.
11. *Hirschler M., Kunz P., Huber M., Hahn F., Nieken U.* Open Boundary Conditions for ISPH and Their Application to Micro-flow // J. Comput. Phys. 2016. V. 307. P. 614.
12. *Kunz P., Hirschler M., Huber M., Nieken U.* Inflow/Outflow with Dirichlet Boundary Conditions for Pressure in ISPH // J. Comp. Phys. 2016. V. 326. P. 171.
13. *Monteleone A., Monteforte M., Napoli E.* Inflow/Outflow Pressure Boundary Conditions for Smoothed Particle Hydrodynamics Simulations of Incompressible Flows // Comput. Fluids. 2017. V. 159. P. 9.
14. *Zhakhovskii V.V., Zybin S.V., Nishihara K., Anisimov S.I.* Shock Wave Structure in Lennard-Jones Crystal via Molecular Dynamics // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 1175.
15. *Egorova M.S., Dyachkov S.A., Parshikov A.N., Zhakhovskiy V.V.* SPH Modeling Using Dynamic Domain Decomposition and Load Balancing Displacement of Voronoi Subdomains // Comput. Phys. Commun. 2019. V. 234. P. 112.
16. *Parshikov A.N., Medin S.A.* Smoothed Particle Hydrodynamics Using Interparticle Contact Algorithms // J. Comput. Phys. 2002. V. 180. P. 358.
17. *Медин С.А., Паршиков А.Н.* Развитие метода SPH и его применение в задачах гидродинамики конденсированных сред // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 973.
18. *Олдер Б., Фернбах С., Ротенберг М.* Вычислительные методы в гидродинамике / Под ред. Ротенберга М. М.: Мир, 1967. 385 с.
19. *Dyachkov S.A., Parshikov A.N., Zhakhovskiy V.V.* SPH Simulation of Boron Carbide Under Shock Compression with Different Failure Models // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 815. P. 012012.
20. *Takeda H., Miyama S.M., Sekiya M.* Numerical Simulation of Viscous Flow by Smoothed Particle Hydrodynamics // Prog. Theor. Phys. 1994. V. 92. № 5. P. 939.
21. *Marsh S.P.* LASL Shock Hugoniot Data. Los Alamos, NM, USA: Los Alamos National Laboratory, 1980. 658 p.
22. *Murzov S.A., Dyachkov S.A., Egorova M.S., Parshikov A.N., Zhakhovskiy V.V.* Multiscale Smoothed Particle Hydrodynamics Simulation of Detonation Initiation // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012041.
23. *Трунин Р.Ф., Медведев А.Б., Фунтиков А.И., Подурец М.А., Симаков Г.В., Севастьянов А.Г.* Ударное сжатие пористых железа, меди и вольфрама и их уравнение состояния в области терапаскальных давлений // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 2. С. 631.
24. *Wilkinson S.D., Braithwaite M., Nikiforakis N., Michael L.* A Complete Equation of State for Non-ideal Condensed Phase Explosives // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. P. 225112.
25. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Практ. пособ. М.: Физматлит, 2008. 656 с.

УДК 533.1

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПРОПАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ ЗА ОТРАЖЕННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2021 г. П. В. Козлов¹, Ю. В. Акимов¹, Г. Я. Герасимов¹, В. Ю. Левашов¹, *

¹Институт механики МГУ, Москва, Россия

*E-mail: vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020 г.

После доработки 13.05.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Получены экспериментальные данные по временам задержки воспламенения в стехиометрической пропано-воздушной смеси. Эксперименты проводились в ударной трубе в интервале температур за фронтом отраженной ударной волны от 1065 до 1595 К при давлениях от 23 до 33 атм. Представлено сравнение полученных данных с результатами других измерений и данными кинетических расчетов.

DOI: 10.31857/S0040364421010105

ВВЕДЕНИЕ

Разработка гиперзвуковых летательных аппаратов на детонационных двигателях инициирует исследования детонационного горения различных видов топлива [1–4]. Пропан является самым легким углеводородом, детонационные свойства которого близки к соответствующим величинам для более тяжелых углеводородов, включая керосин [5]. Поэтому пропан наряду с водородом и тяжелыми углеводородами может использоваться как модельное топливо для детонационных двигателей [6–8].

Ударные трубы являются традиционным инструментом для исследований по инициированию детонационного горения различных топлив. Несмотря на значительный прогресс в исследовании детонационных характеристик пропана, экспериментальные исследования по воспламенению пропана за отраженной ударной волной относятся в основном к горючим смесям, разбавленным аргоном [9–11]. Данные по высокотемпературному воспламенению стехиометрических пропано-воздушных смесей достаточно ограничены и относятся к давлениям менее 20 атм. [5, 12]. В настоящей работе представлены результаты измерения времени задержки воспламенения в стехиометрической пропано-воздушной смеси при давлениях порядка 30 атм. Представленная информация расширяет диапазон имеющихся экспериментальных данных, являющихся основой для тестирования редуцированных кинетических механизмов, используемых для моделирования детонационных процессов в двигателях гиперзвуковых летательных аппаратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на ударной трубе, входящей в состав экспериментального комплекса “Ударная труба” НИИ механики МГУ [13, 14]. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Внутренний диаметр трубы составляет 57 мм, длина камер высокого (КВД) и низкого (КНД) давлений равна соответственно 1.0 и 3.7 м. Между камерами установлена медная диафрагма с калиброванными насечками (D). Варьируя толщину диафрагмы, глубину насечек и давления в камерах толкающего и исследуемого газов, можно достичь необходимых условий за отраженной волной. Толкающим газом служил гелий. Для получения исследуемой смеси воздух марки ПНГ и пропан (R290 REFO) предварительно смешивались в смесителе. Откачка ударной трубы и смесителя осуществлялась форвакуумным насосом до 10^{-3} Тор. Установка позволяет проводить исследования при давлениях за отраженной ударной волной до 60 атм.

Скорость падающей ударной волны определялась непосредственно перед торцевой стенкой ударной трубы. Для этих целей в КНД установлены пьезоэлектрические датчики давления P1 и P2 на расстоянии 57 и 7 мм от торцевой стенки соответственно.

Время задержки воспламенения горючей смеси (время индукции) τ_{ind} определялось за отраженной ударной волной. Для этих целей в торце ударной трубы были установлены два УФ светодиода F1 и F2 (SSU 1.1), фиксирующие начало воспламенения по излучению радикала OH на длине волны 308 нм, и датчик давления P3 (PCB113B24).

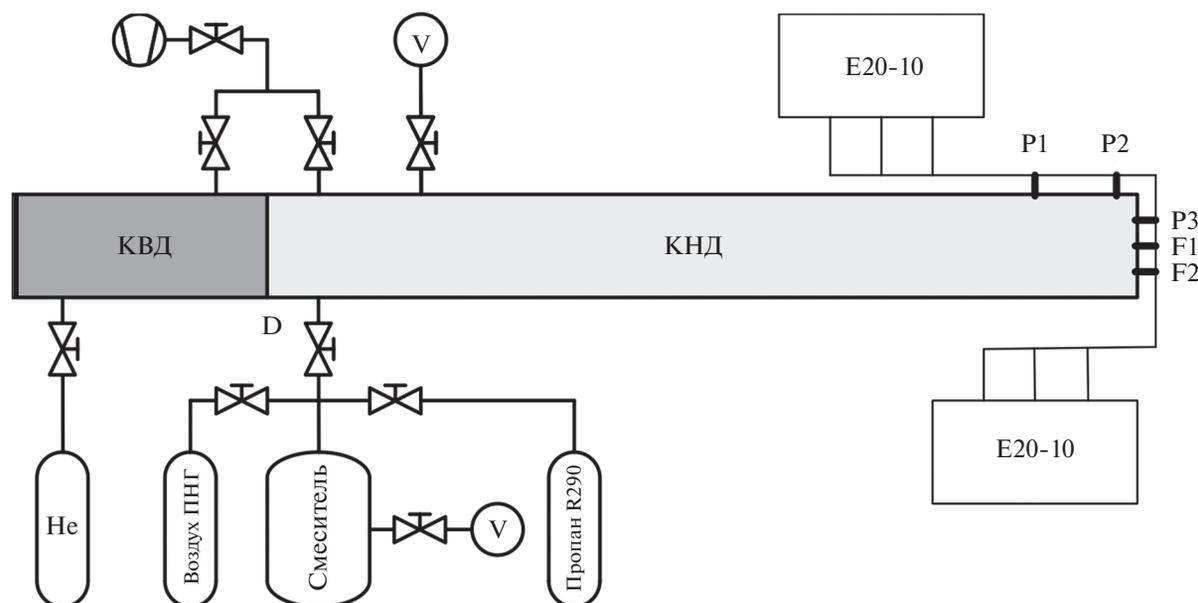


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Световод F1 установлен на оси ударной трубы, а световод F2 — на расстоянии 15 мм ниже от оси. Данное расположение световодов позволяло с учетом диаграммы направленности регистрировать излучение на ФЭУ-100, возникающее как из области на оси трубы, так и из пристеночной области. Датчик давления P3 располагался на 15 мм выше оси и позволял определять момент прихода ударной волны к торцу трубы, измерять давление в отраженной ударной волне и регистрировать момент воспламенения смеси. Сигналы с датчиков давления и ФЭУ регистрировались цифровыми осциллографами E20-10 (L-Card).

Время индукции τ_{ind} определялось как время, прошедшее между регистрацией сигнала на датчике давления и появлением сигнала на световодах. Исследовалась стехиометрическая смесь пропана и воздуха (4% C_3H_8 + 96% воздуха).

Временные зависимости сигналов со световодов F1, F2 и датчика давления P3 для двух режимов (число Маха $M = 3.06$ и 3.3 , начальное давление $p_0 = 0.51$ и 0.37 атм.) представлены на рис. 2. На рисунке в момент времени $t = 0$ наблюдается резкое увеличение давления, что соответствует приходу ударной волны на торцевую стенку. Далее давление остается постоянным. Очередное повышение давления связано с тепловыделением в результате воспламенения исследуемой смеси.

Момент начала воспламенения регистрируется также при помощи сигналов со световодов F1 и F2. Как видно из осциллограмм, представленных на рис. 2, момент воспламенения соответствует резкому возрастанию сигналов, фиксирующих излучение радикала OH на длине волны 308 нм.

Время задержки воспламенения исследуемой смеси (время индукции) τ_{ind} определялось как время от момента прихода отраженной ударной волны (по датчику P3) до момента начала воспламенения, определяемого по излучению на световоде F1 и возрастанию давления на датчике P3. Температура за фронтом отраженной ударной волны рассчитывалась с помощью программы GASEQ [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по измерению времени индукции τ_{ind} в стехиометрической пропано-воздушной смеси за отраженной ударной волной в интервале давлений $p = 23\text{--}33$ атм. показаны на рис. 3. Здесь же для сравнения приведены данные, соответствующие измерениям за отраженной ударной волной при более низких давлениях [5]. Как уже отмечалось, экспериментальные данные по высокотемпературному воспламенению стехиометрической пропано-воздушной смеси при давлениях порядка 30 атм. и выше в настоящее время отсутствуют.

Линиями на рис. 3 показаны результаты расчета величины τ_{ind} с использованием кинетического механизма [16], описывающего как высокотемпературное окисление пропана ($T \geq 1100$ K), так и низкотемпературную область ($T < 1000$ K), которая характеризуется так называемой отрицательной температурной зависимостью (NTC), когда время задержки воспламенения уменьшается с понижением температуры среды. Видно, что

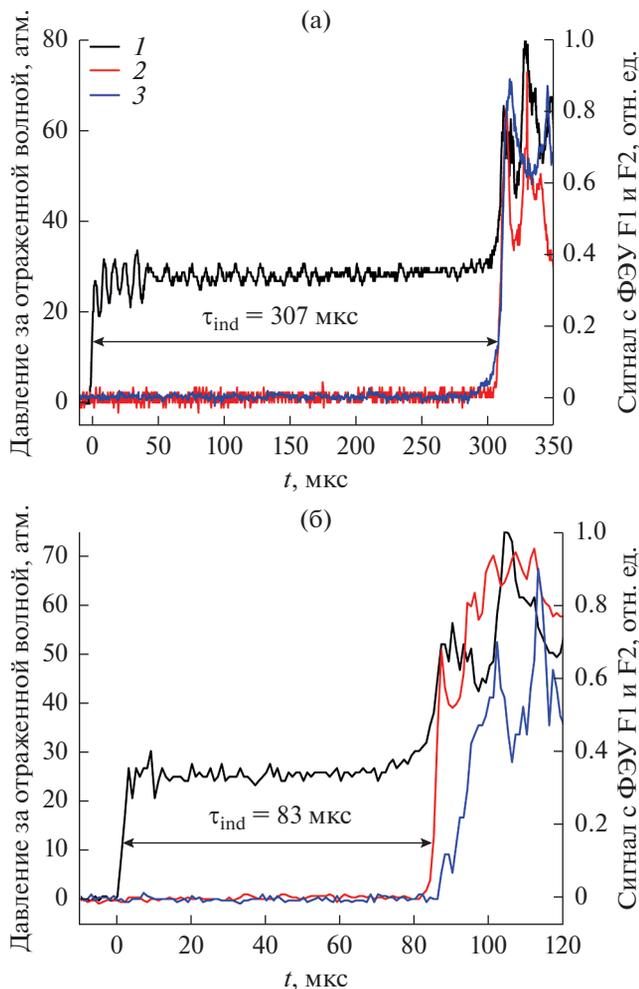


Рис. 2. Осциллограммы давления и сигналы со световодов за фронтом отраженной ударной волны: (а) – $M = 3.06$, $p_0 = 0.51$ атм.; (б) – $M = 3.3$, $p_0 = 0.37$ атм.; 1 – давление, датчик P3; 2 – центральный световод F1, 308 нм; 3 – нижний световод F2, 308 (а) и 589 нм (б).

расчетные кривые достаточно точно воспроизводят имеющиеся экспериментальные данные.

Анализ представленных на рис. 3 данных показывает, что в большинстве случаев результаты измерения τ_{ind} , полученные при одинаковой температуре, но при разных давлениях, существенно отличаются друг от друга. При этом между τ_{ind} и обратной величиной p наблюдается практически линейная зависимость, что указывает на близкий к бинарному характер процесса воспламенения топлива в высокотемпературной области. С другой стороны, данная зависимость позволяет привести значения τ_{ind} , соответствующие разным давлениям, к нормальному давлению.

Бинарный характер высокотемпературного воспламенения стехиометрической пропано-воздушной смеси проиллюстрирован на рис. 4, где показаны измеренные значения величины $p\tau_{ind}$

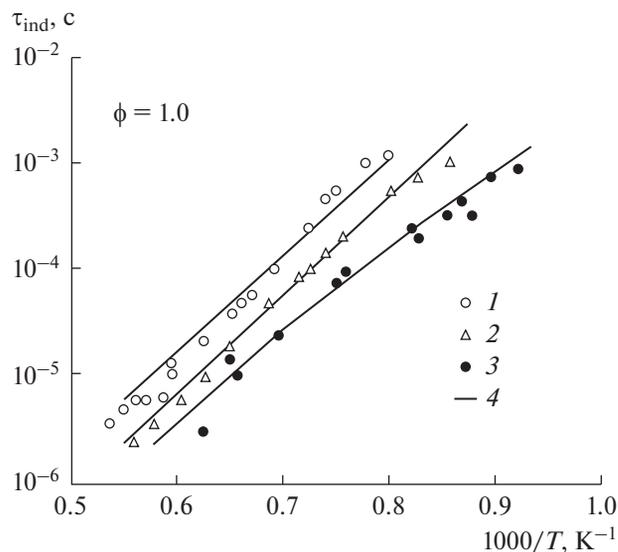


Рис. 3. Сравнение полученных экспериментальных данных в стехиометрической пропано-воздушной смеси с данными измерений величины τ_{ind} при более низких давлениях: 1 – $p = 2-3$ атм., [5]; 2 – 6–10, [5]; 3 – 23–33, данная работа; 4 – результаты кинетического расчета с использованием кинетического механизма [16].

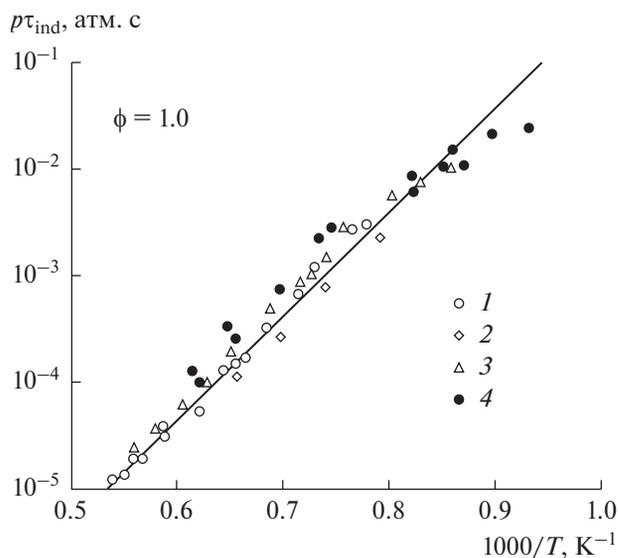


Рис. 4. Зависимость величины $p\tau_{ind}$ от температуры для стехиометрической пропано-воздушной смеси: 1 – $p = 2-3$ атм., [5]; 2 – 3–5, [12]; 3 – 6–10, [5]; 4 – 23–33, данная работа; точки – эксперимент, линия – среднеквадратичная подгонка.

в зависимости от обратной температуры. Видно, что при температурах выше 1100 К отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей зависимости

$$p\tau_{ind} = 1.159 \times 10^{-10} \exp(21580/T), \text{ атм. с,}$$

не превышает половины порядка.

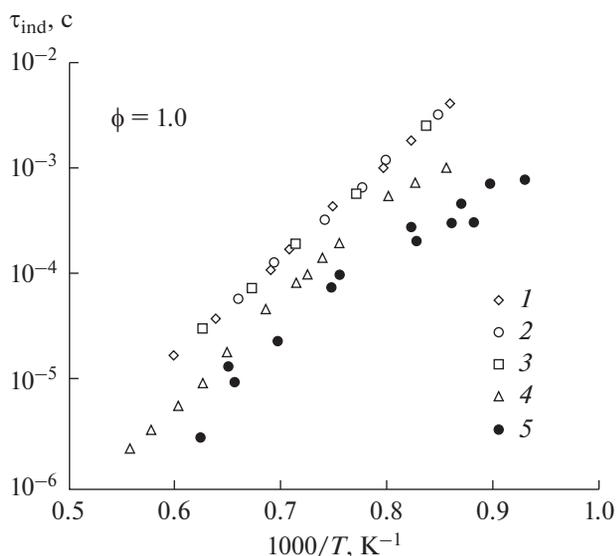


Рис. 5. Сравнение времен задержки воспламенения в пропано-воздушной смеси и смесях, разбавленных аргоном: 1 – $p = 5.3$ атм., $[\text{Ar}] = 92.6\%$ [10]; 2 – 10, 94.5 [9]; 3 – 16, 97.2 [11]; 4 – $p = 6\text{--}10$ атм., воздух [5]; 5 – 23–33, данная работа.

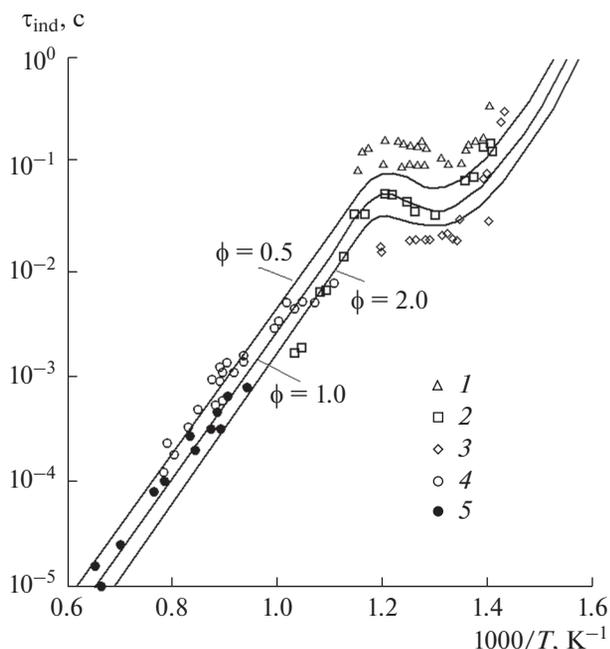


Рис. 6. Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами измерений других авторов в низкотемпературной и высокотемпературной областях при $p = 30$ атм.: 1 – $\phi = 0.5$ [19], 2 – 1.0 [19], 3 – 2.0 [19], 4 – 0.5 [17], 5 – 1.0, данная работа; кривые – расчет с использованием модифицированного SD-механизма [20].

Более значительные отклонения наблюдаются в области температур меньше 1100 К. Данный факт, очевидно, связан с повышением роли низкотемпературного механизма окисления пропа-

на, влияние которого возрастает при увеличении давления [16].

При исследовании процессов воспламенения горючих смесей на основе пропана практический интерес представляет вопрос о роли разбавителя [12]. Основное количество работ по измерению времени задержки воспламенения пропана за отраженной ударной волной относится к горючим смесям, сильно разбавленным аргоном [9–11]. В экспериментах в ударных трубах аргон является идеальным термостатом в противоположность азоту, так как в азоте часть энергии уходит во вращательные и колебательные степени свободы. На рис. 5 представлены результаты сравнения времен задержки воспламенения в случае использования в качестве разбавителя аргона и воздуха. Видно, что пропано-воздушные смеси характеризуются более значительным разбросом экспериментальных точек. При этом в горючих смесях, сильно разбавленных аргоном, измеренное время задержки воспламенения практически не зависит от давления, что снижает ценность полученных данных для тестирования кинетических механизмов.

На рис. 6 экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, сравниваются с имеющимися экспериментальными данными по воспламенению пропано-воздушной смеси при $p \approx 30$ атм. Сравнение проводится в широком диапазоне изменения температуры газа за отраженной ударной волной при трех значениях коэффициента избытка топлива: $\phi = 0.5, 1.0$ и 2.0 . Данные [17], полученные в ударной трубе, описывают поведение τ_{ind} в обедненной пропано-воздушной смеси ($\phi = 0.5$) в температурной области $900 \leq T \leq 1300$ К. Несколько заниженные результаты, полученные в тех же условиях, приведены в [18]. Экспериментальные данные [19], полученные на быстрой компрессионной установке, охватывают всю низкотемпературную область и при высоких температурах ($T \geq 900$ К) лежат значительно ниже данных [17]. В целом наблюдается достаточно плавный переход экспериментальных точек из низкотемпературной в высокотемпературную область.

Расчетные кривые, приведенные на рис. 6, описывают поведение времени задержки воспламенения τ_{ind} как при высоких, так и при низких температурах. Эти кривые получены с использованием модифицированного SD-механизма [20], основанного на высокотемпературном SD-механизме [21, 22]. Расчет проведен при трех значениях коэффициента ϕ (0.5, 1.0 и 2.0) при $p = 30$ атм. в температурном интервале от 600 до 1700 К. Наблюдается достаточно хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных в высокотемпературной области. В низкотемпературной области расхождения значительны, особенно при $\phi = 0.5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов проведенных экспериментов по измерению времени задержки воспламенения в стехиометрической пропано-воздушной смеси за отраженной ударной волной в интервале температур $T = 1065\text{--}1595\text{ K}$ и давлений $p = 23\text{--}33\text{ атм.}$ показывает, что полученные данные хорошо согласуются с данными других авторов, измененными при более низких давлениях, а также с результатами кинетических расчетов. Результаты проведенного исследования позволяют расширить диапазон экспериментальных данных, доступных для тестирования новых редуцированных механизмов, используемых для моделирования детонационных процессов в двигателях гиперзвуковых летательных аппаратов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00343).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов С.М., Аксенов В.С., Иванов В.С. Экспериментальная демонстрация рабочего процесса в импульсно-детонационном жидкостном ракетном двигателе // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 58.
2. Котов Д.В., Суржиков С.Т. Расчет гиперзвукового течения и излучения вязкого химически реагирующего газа в канале, моделирующем участок ГПВРД // ТВТ. 2015. Т. 50. № 1. С. 126.
3. Tunik Y.V. Control of Detonation Combustion of Rarefied Hydrogen-air Mixture in a Laval Nozzle // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 41. P. 19260.
4. Туник Ю.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Славинская Н.А. Численное моделирование детонационного горения паров керосина в расширяющемся сопле // ФГВ. 2020. Т. 56. № 3. С. 27.
5. Penyazkov O.G., Ragothar K.A., Dean A.J., Varatharajan B. Autoignition of Propane-air Mixtures behind Reflected Shock Waves // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. № 2. P. 1941.
6. Schwer D., Kailasanath K. Fluid Dynamics of Rotating Detonation Engines with Hydrogen and Hydrocarbon Fuels // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. № 2. P. 1991.
7. Titova N.S., Kuleshov P.S., Favorskii O.N., Starik A.M. The Features of Ignition and Combustion of Composite Propane-hydrogen Fuel: Modeling Study // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 12. P. 6764.
8. Гудаснов В.Ю., Северина Н.С. Численное моделирование детонации пропано-воздушной горючей смеси с учетом необратимых химических реакций // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 795.
9. Tang C., Man X., Wei L., Pan L., Huang Z. Further Study on the Ignition Delay Times of Propane-Hydrogen-Oxygen-Argon Mixtures: Effect of Equivalence Ratio // Combust. Flame. 2013. V. 160. № 11. P. 2283.
10. Zhang J., Hu E., Zhang Z., Pan L., Huang Z. Comparative Study on Ignition Delay Times of C1-C4 Alkanes // Energy & Fuels. 2013. V. 27. № 6. P. 3480.
11. Yang K., Zhan C., Man X., Guan L., Huang Z., Tang C. Shock Tube Study on Propanal Ignition and the Comparison to Propane, *n*-Propanol, and *i*-Propanol // Energy & Fuels. 2016. V. 30. № 1. P. 717.
12. Brown C.J., Thomas G.O. Experimental Studies of Shock-induced Ignition and Transition to Detonation in Ethylene and Propane Mixtures // Combust. Flame. 1999. V. 117. № 4. P. 861.
13. Павлов В.А., Герасимов Г.Я. Измерение пределов воспламенения и времен индукции водородно-воздушных смесей за фронтом падающей ударной волны при низких температурах // ИФЖ. 2014. Т. 87. № 6. С. 1238.
14. Экспериментальный комплекс "Ударная труба". <https://istina.msu.ru/equipment/card/279166300/>
15. A Chemical Equilibrium Program for Windows. <http://www.gaseq.co.uk/>
16. Титова Н.С., Кулешов П.С., Старик А.М. Кинетический механизм воспламенения и горения пропана в воздухе // ФГВ. 2011. Т. 47. № 3. С. 3.
17. Herzler J., Jeric L., Roth P. Shock-tube Study of the Ignition of Propane at Intermediate Temperatures and High Pressures // Combust. Sci. Technol. 2004. V. 176. № 10. P. 1627.
18. Жуков В.П., Сеченов В.А., Стариковский А.Ю. Самовоспламенение бедной смеси пропан/воздух при высоких давлениях // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 344.
19. Gallagher S.M., Curran H.J., Metcalfe W.K., Healy D., Simmie J.M., Bourque G. A Rapid Compression Machine Study of the Oxidation of Propane in the Negative Temperature Coefficient Regime // Combust. Flame. 2008. V. 153. № 1-2. P. 316.
20. Petrova M.V., Williams F.A. A Small Detailed Chemical-kinetic Mechanism for Hydrocarbon Combustion // Combust. Flame. 2006. V. 144. № 3. P. 526.
21. Saxena P., Williams F.A. Testing a Small Detailed Chemical-kinetic Mechanism for the Combustion of Hydrogen and Carbon Monoxide // Combust. Flame. 2006. V. 145. № 1-2. P. 316.
22. Prince J.C., Williams F.A. Short Chemical-kinetic Mechanisms for Low-temperature Ignition of Propane and Ethane // Combust. Flame. 2012. V. 157. № 7. P. 2336.

УДК 532.329;532.2.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН ПОСЛЕ ВСТРЕЧНОГО СТОЛКНОВЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В ПУЗЫРЬКОВОЙ ЖИДКОСТИ

© 2021 г. И. К. Гималтдинов¹, С. А. Лепихин^{2, 3, *}

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

²Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

³Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

*E-mail: sg81@bk.ru

Поступила в редакцию 15.05.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

На основе численного моделирования рассмотрено встречное взаимодействие детонационных волн в жидкости с пузырьками горючего газа. Проанализировано влияние начального объемного газосодержания пузырьковой жидкости на пиковые значения давления, возникающие в жидкости при столкновении волн. Исследованы трансформация детонационных волн в постдетонационные волны и их последующая динамика. Проведено сопоставление расчетных параметров затухания постдетонационных волн с результатами эксперимента.

DOI: 10.31857/S0040364421020034

ВВЕДЕНИЕ

Существование детонационных волн (ДВ) в жидкости с пузырьками горючего газа обусловлено энерговыделением при воспламенении и последующем расширении газовых пузырьков, что обеспечивает поддержание режима “пузырьковой” детонации, при этом компенсируется диссипация энергии волны при ее распространении в “энергорассеивающей” пузырьковой среде.

Структура и основные характеристики ДВ (амплитуда, длительность, скорость распространения) достаточно подробно рассмотрены в экспериментальных [1–3] и теоретических работах [4–7]. Влияние на развитие и протекание “пузырьковой детонации” параметров и начальных условий газожидкостной среды (размеров и концентрации пузырьков, начального давления), а также ее физико-химических свойств (в частности, вязкости жидкости) проанализировано в [8, 9]. В [9–13] изучено распространение детонационных волн в многокомпонентных и полидисперсных пузырьковых средах. Влияние относительного движения фаз на структуру и параметры детонационных волн рассмотрено в [5, 14].

Возбуждение детонационных волн в экспериментах, как правило, производится путем воздействия на поверхность пузырьковой жидкости импульсом повышенного давления (подрывом горючей газовой смеси в камере высокого давления ударной трубы) [1–3, 8–10]. В теоретических работах [15–18] проанализирована возможность иници-

ирования детонации в пузырьковой среде при отражении волн от жестких стенок и границ разделов сред с различными физическими свойствами, а также при распространении волн в сужающихся каналах, в которых из-за формы канала происходит возрастание амплитуды волны до значений, вызывающих возникновение детонации, которая развивается не от поверхности, а изнутри пузырьковой системы. В [17] отмечено, что в зависимости от начального объемного газосодержания пузырьковой жидкости детонационная волна в сужающемся канале может распространяться как в одном, так и в обоих направлениях от “очага” воспламенения.

В [19] экспериментально исследован процесс взаимодействия встречных детонационных волн в пузырьковых средах, а также их структура и параметры на постдетонационном этапе.

В данной работе на основе теоретической модели, учитывающей относительное движение фаз в среде [15], изучаются процесс взаимодействия встречных детонационных волн в пузырьковой жидкости и их трансформация в постдетонационные волны. Проводится анализ пиковых давлений, реализующихся в точке столкновения ДВ, и сравниваются основные параметры, характеризующие дальнейшую эволюцию постдетонационных волн, с результатами экспериментального исследования [19].

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим газожидкостную систему, содержащую равномерно распределенные по объему жидкости одинаковые по размеру пузырьки с горючим газом (например, смесь ацетилена с кислородом). Запишем для этой системы уравнения волнового движения, состоящие из законов сохранения масс и концентрации пузырьков, а также уравнение импульсов с учетом относительного движения фаз [20]:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_i}{dt} + \rho_i \frac{\partial v_l}{\partial x} &= 0 \quad (i = l, g), \quad \rho_i = \rho_i^0 \alpha_i, \\ \frac{dn}{dt} + n \frac{\partial v_l}{\partial x} &= 0, \quad \rho_l^0 \frac{dv_l}{dt} + \frac{\partial p_l}{\partial x} = 0, \\ 3 \frac{dv_l}{dt} - \frac{dv_g}{dt} + \frac{3}{a} w v_{lg} + \frac{3f}{2\pi a^3 \rho_l^0} &= 0, \\ v_{lg} = v_l - v_g, \quad \alpha_l + \alpha_g = 1, \quad \alpha_g &= \frac{4}{3} \pi a^3 n. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь ρ_i^0 – истинная плотность; v_i – скорость; α_i – объемное содержание i -й фазы ($i = l$ – жидкой, $i = g$ – газообразной); p_l – давление несущей жидкости; a, n – радиус и концентрация пузырьков; w – радиальная скорость пузырьков; v_{lg} – скорость относительного движения фаз.

Силу вязкого трения зададим через относительную скорость фаз

$$f = \frac{1}{2} C_D \pi a^3 v_{lg} |v_{lg}|, \tag{2}$$

где C_D – коэффициент сопротивления, для которого согласно [5] примем

$$\begin{aligned} C_D = \frac{48}{Re}, \quad 0 \leq Re < 180, \\ C_D = \frac{Re^{4/3}}{10^{3.6}}, \quad Re > 180, \end{aligned} \quad Re = \frac{2a |v_{lg}|}{v_l} \tag{3}$$

Здесь Re – критерий Рейнольдса, v_l – кинематическая вязкость жидкости.

Скорость радиального движения пузырьков, согласно с приведенным в [21] уточнением, запишем в виде $w = w_R + w_A$, где первое слагаемое w_R описывается уравнением Рэлея–Ламба

$$a \frac{dw_R}{dt} + \frac{3}{2} w_R^2 - \frac{v_{lg}^2}{4} + 4v_l \frac{w_R}{a} = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0}, \tag{4}$$

а второе w_A следует из решения задачи о сферической разгрузке на сфере радиуса a в несущей жидкости в акустическом приближении

$$w_A = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0 C_l \alpha_g^{1/3}}, \tag{5}$$

где C_l – скорость звука в “чистой” жидкости.

Для давления в газовой фазе запишем уравнение в виде [20]

$$\frac{dp_g}{dt} = -\frac{3\gamma p_g}{a} w - \frac{3(\gamma - 1)}{a} q, \quad w = \frac{da}{dt}. \tag{6}$$

Здесь γ – коэффициент Пуассона для газа, q – межфазный тепловой поток (от газа к жидкости) через единицу площади контактной поверхности.

Жидкость принимаем акустически сжимаемой, газ – калорически совершенным:

$$p_l = p_0 + C_l^2 (\rho_l^0 - \rho_{l0}^0), \quad p_g = \rho_g^0 B T_g, \tag{7}$$

где B – газовая постоянная. Дополнительным нижним индексом 0 снабжаются параметры, характеризующие начальное невозмущенное состояние среды.

Согласно [20], интенсивность межфазного теплообмена зададим в виде

$$q = Nu_l \lambda_l \frac{T_g - T_0}{2a}, \quad \frac{T_g}{T_0} = \frac{p_g}{p_0} \left(\frac{a}{a_0} \right)^3, \tag{8}$$

$$Nu_l = 0.65 \sqrt{Pe_l}, \quad Pe_l = \frac{2a |v_{lg}|}{k_l}, \quad k_l = \lambda_l / (\rho_l^0 c_l),$$

где $T_0 = \text{const}$ – температура несущей жидкости; Nu_l и Pe_l – критерии Нуссельта и Пекле для фаз; λ_l, c_l и k_l – теплопроводность, теплоемкость и коэффициент температуропроводности фаз ($i = l, g$).

В работе в качестве газовой фазы принимается ацетиленокислородная стехиометрическая смесь $C_2H_2 + 2.5O_2$, а в качестве жидкости – смесь глицерина с водой при объемной концентрации глицерина 0.5. Процесс воспламенения и сгорания газа внутри пузырьков принимается мгновенным. Воспламенение происходит при достижении некоторой критической температуры T_* и сопровождается повышением температуры газа на величину ΔT , которая определяется исходя из теплотворной способности газа [6]. Данная схема воспламенения обоснована тем, что период протекания химических реакций горения газа значительно меньше характерного времени пульсации пузырьков.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА

Численное моделирование динамики ДВ в пузырьковой газожидкостной среде удобнее провести, записав систему уравнений (1)–(8) в лагранжевых переменных. В качестве лагранжевой координаты была выбрана эйлерова координата, соответствующая начальному моменту времени. Система уравнений в лагранжевых переменных имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_l}{\partial t} &= \frac{1}{J\rho_l^0} \left(-\frac{\partial p_l}{\partial x_0} \right), \quad \frac{\partial x}{\partial t} = v_l, \\ \frac{\partial p_l}{\partial t} &= \frac{C_l^2 \rho_l^0}{(1 - \alpha_g)} \left(\frac{3\alpha_g w}{a} - \frac{1}{J} \frac{\partial J}{\partial t} \right), \\ \frac{\partial p_g}{\partial t} &= -\frac{3\gamma p_g}{a} w - \frac{3(\gamma - 1)}{a} q, \\ \frac{\partial v_{lg}}{\partial t} &= -2 \frac{\partial v_l}{\partial t} - \frac{3}{a} w v_{lg} - \frac{3f}{2\pi a^3 \rho_l^0}, \\ f &= \frac{1}{2} C_D \pi a^2 v_{lg} |v_{lg}|, \\ C_D &= \frac{48}{\text{Re}}, \quad 0 \leq \text{Re} < 180, \\ C_D &= \frac{\text{Re}^{4/3}}{10^{3.6}}, \quad \text{Re} > 180, \\ \text{Re} &= \frac{2a|v_{lg}|}{\nu_l}, \\ \frac{\partial a}{\partial t} &= w = w_R + w_A, \\ a \frac{\partial w_R}{\partial t} + \frac{3}{2} w_R^2 - \frac{v_{lg}^2}{4} + 4\nu_l \frac{w_R}{a} &= \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0}, \quad w_A = \frac{p_g - p_l}{\rho_l^0 C_l \alpha_g^{1/3}}, \\ \frac{\partial \alpha_g}{\partial t} &= \frac{3\alpha_g}{a} w - \frac{\alpha_g}{J} \frac{\partial J}{\partial t}, \quad p_l = p_0 + C_l^2 (\rho_l^0 - \rho_{l0}^0), \\ p_g &= \rho_g^0 B T_g, \quad q = \text{Nu}_l \lambda_l \frac{T_g - T_0}{2a}, \\ \frac{T_g}{T_0} &= \frac{p_g}{p_0} \left(\frac{a}{a_0} \right)^3, \quad \text{Nu}_l = 0.65 \sqrt{\text{Pe}_l}, \quad \text{Pe}_l = \frac{2a|v_{lg}|}{k_l}, \\ k_l &= \lambda_l / (\rho_l^0 c_l), \quad J = \frac{\partial x}{\partial x_0}, \quad \frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial v_l}{\partial x_0}. \end{aligned}$$

Аппроксимация дифференциальных уравнений производится на равномерной шахматной сетке с узлами в точках $(x_{i+1/2}, t_{j+1/2})$:

$$\begin{aligned} x_{i+1/2} &= x_i + 0.5h, \quad i = 0, 1, \dots, N - 1, \\ x_0 &= 0, \quad x_N = L, \quad t_{j+1/2} = t_j + 0.5\tau, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \end{aligned}$$

где h – шаг по координате, τ – шаг по времени, их значения выбираются из условия Куранта [22]. К целым точкам относятся параметры эйлеровой координаты x и скорости v , а к полущелым точкам все остальные параметры [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В численном эксперименте инициализация детонационных волн на противоположных границах ($x_0 = 0$ и $x_N = 1$ м) расчетной области производилась резким повышением давления в течение 0.1 мс на величину $\Delta p = 1.7$ МПа, которое обеспечивало инициирование детонационных солитонов при всех исследуемых начальных состояниях пузырьковой системы. Для параметров газожидкостной среды были приняты следующие значе-

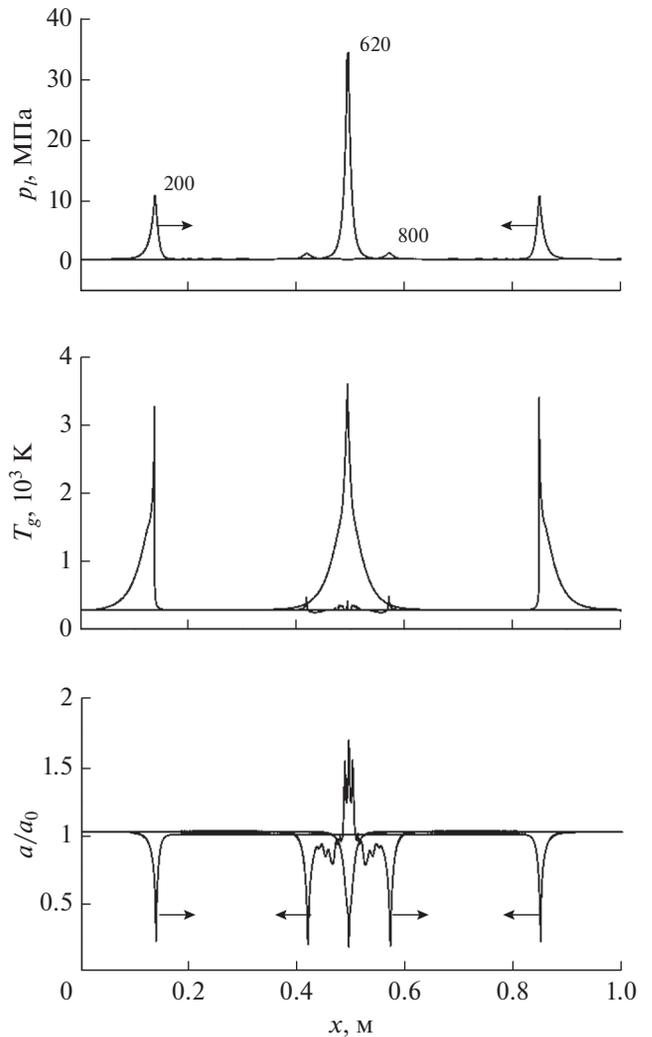


Рис. 1. Распределение давления в жидкости, температуры газа и радиуса пузырьков в пузырьковой среде: начальные параметры среды – $p_0 = 0.1$ МПа, $\alpha_{g0} = 0.01$; числа возле профилей давления – моменты времени в мкс.

ния: несущей жидкости – водоглицериновой смеси с объемным содержанием глицерина 50% $\rho_l^0 = 1130$ кг/м³, $\nu_l = 6 \times 10^{-6}$ м²/с, $c_l = 3.3$ кДж/(кг К), $\lambda_l = 0.42$ Вт/(м К), $C_l = 1700$ м/с, $T_0 = 293$ К; газовой фазы – ацетиленокислородной стехиометрической смеси $a_0 = 1.25$ мм, $\rho_g^0 = 1.26$ кг/м³, $\lambda_g = 2.49 \times 10^{-2}$ Вт/(м К), $\gamma = 1.35$, $c_g = 1.14$ кДж/(кг К), $T_* = 1000$ К, $\Delta T = 3200$ К.

На рис. 1 представлены эюры давления в жидкости, температуры газовой фазы и радиуса пузырьков в разные моменты времени. Как видно из рисунка, из-за воздействия на пузырьковую систему граничным давлением на противоположных границах $x = 0$ и $x = L$ иницируются детонационные волны. Они имеют одинаковую структуру и параметры (амплитуду, продолжительность,

температуру сгорания газовой фазы, степень поджата пузырьков и др.) и распространяются навстречу друг другу с одинаковой скоростью, которая для данных параметров системы примерно равна 1000 м/с [9, 14].

В центре расчетной области происходит столкновение волн, сопровождающееся местным кратковременным повышением давления в жидкости, пиковое значение которого превышает амплитуду детонационных солитонов в несколько раз. При этом степень поджата пузырьков и максимальная температура сгорания газа в них в точке контакта волн остаются практически такими же, как на фронте отдельного уединенного солитона. Такой эффект многократного увеличения амплитуды волн детонации при их столкновении обусловлен аномальной сжимаемостью пузырьковой среды и скоростью ДВ. Отметим, что эпюры, соответствующие моменту 800 мкс, показывают постдетонационные волны (после столкновения ДВ). Так как они распространяются в пузырьковой жидкости с неактивной (негорючей) газовой фазой, их амплитуда быстро уменьшается, и они затухают.

Амплитуда детонационных волн, как известно, определяется только параметрами пузырьковой среды. Энергосодержание газожидкостной системы зависит от объемной концентрации газовой фазы и увеличивается с ее ростом. На рис. 2 показана зависимость амплитуды детонационных волн (линия 1) и максимальных давлений, возникающих при их столкновении (линия 2), от начальной концентрации газовой фазы пузырьковой системы. Видно, что значения пиковых давлений, реализующихся в среде при

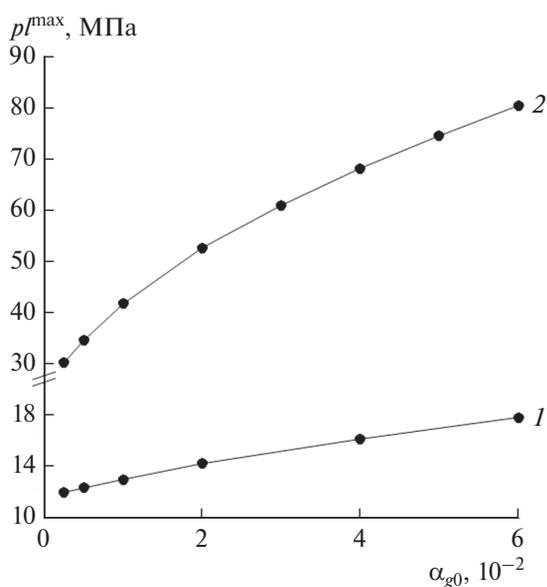


Рис. 2. Зависимость амплитуды детонационных волн и пиковых давлений в точке их столкновения от начальной объемной концентрации газосодержания пузырьковой жидкости: параметры такие же, как на рис. 1.

встречном взаимодействии детонационных волн, более чем в 2–4 раза превосходят амплитуды самих детонационных солитонов, причем это отношение возрастает с увеличением начального газосодержания среды. Также отметим, что с повышением объемного содержания газа с 0.01 до 0.06 амплитуда ДВ возрастает с 13 до 17 МПа, а пиковое давление в точке столкновения ДВ увеличивается в два раза – с 40 до 80 МПа.

После столкновения детонационные волны “аннигилируют” – трансформируются в постдетонационные волны [15, 16, 19]. Вследствие того, что энерговыделение в среде уже отсутствует, каждая из постдетонационных волн быстро затухает из-за диссипативных процессов в пузырьковой среде. При этом уменьшение их амплитуды до значений, соизмеримых с давлением среды, как показывают экспериментальные исследования [19] и численные расчеты, происходит на расстоянии в несколько сантиметров. На рис. 3

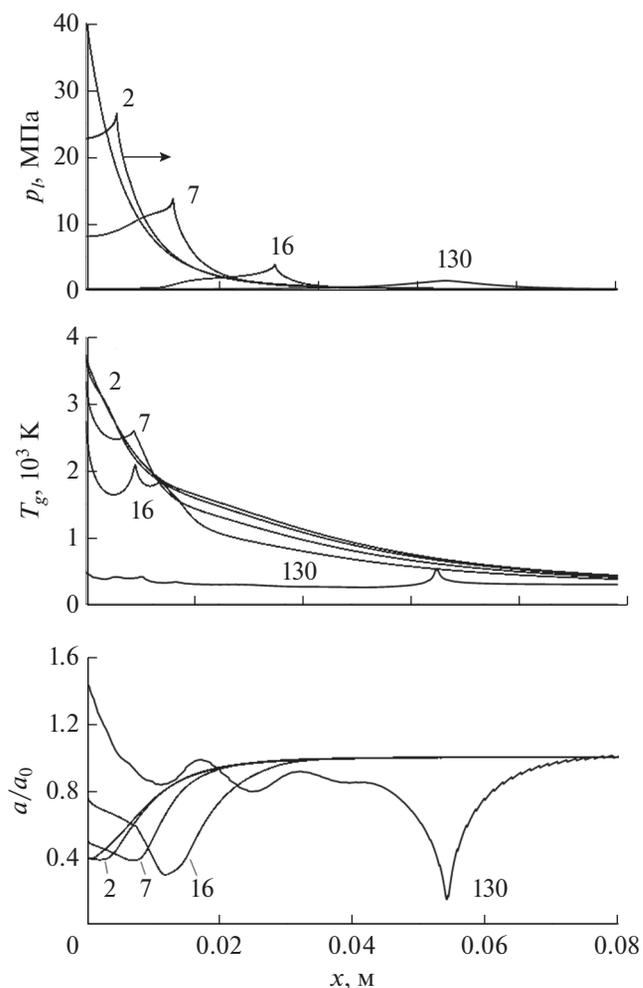


Рис. 3. Распределение давления в жидкости, температуры газа и радиуса пузырьков в пузырьковой жидкости при распространении постдетонационной волны: начальные параметры среды такие же, как на рис. 1; числа возле линий – моменты времени в мкс.

представлены эпюры давления в жидкости, температуры газовой фазы и радиуса пузырьков, иллюстрирующие эволюцию постдетонационной волны, распространяющейся от точки столкновения детонационных солитонов. Под точкой столкновения понимаем малую локальную область среды, в которой реализуются максимальные пиковые значения давления в жидкости (на рисунке координата $x = 0$). Числа возле профилей давления и температуры соответствуют моментам времени в микросекундах, отсчет времени ведется от момента фиксации максимального давления в жидкости в точке $x = 0$.

Как видно из рисунка, амплитуда постдетонационной волны (соответствует максимальному давлению на фронте волны) очень быстро убывает со временем и расстоянием. Угасание постдетонационной волны носит экспоненциальный характер. Наибольшее уменьшение амплитуды волны происходит в достаточно малый промежуток времени на начальном участке расстояния. По мере дальнейшего распространения постдетонационной волны скорость уменьшения амплитуды снижается. При этом “температурный фон” несколько отстает от фронта волны. Так, к моменту времени 2.0 мкс постдетонационная волна переместилась относительно точки столкновения ДВ на несколько миллиметров, а ее амплитуда уменьшилась на 30%, тогда как температура газовой фазы практически не изменилась (линии распределения температуры газа в пузырьках на рис. 3 в моменты времени $t = 0$ и 2.0 мкс почти совпадают друг с другом). По мере дальнейшего распространения постдетонационной волны температура газовой фазы пузырьковой жидкости за фронтом волны уменьшается. При этом наблюдается более медленное остывание газовых пузырьков в точке столкновения детонационных волн, а также проникновение зоны с повышенной температурой газа вслед за постдетонационной волной, которое обусловлено пульсационным движением пузырьков вызванным последовательным воздействием на среду детонационной и постдетонационной волн (эпюры давлений и температур в моменты времени $t = 7.0$ и 16.0 мкс). Со временем этот “температурный след” догоняет фронт постдетонационной волны, а в зоне столкновения ДВ возникает область разрежения, сопровождаемая снижением температуры газовой фазы и ростом пузырьков (момент времени $t = 130$ мкс).

На рис. 4 сопоставлены расчетные и экспериментальные данные [19], характеризующие быстроту затухания постдетонационных волн в виде логарифмической зависимости отношения давлений $\Delta p_2/\Delta p_1$ от расстояния x , которое проходит постдетонационная волна. Здесь $\Delta p_2 = p_2 - p_0$ — амплитуда постдетонационной волны при координате x , $\Delta p_1 = p_1 - p_0$ — амплитуда детонационной волны до столкновения. Экспериментальные и расчетные данные, которые отмечены на рисун-

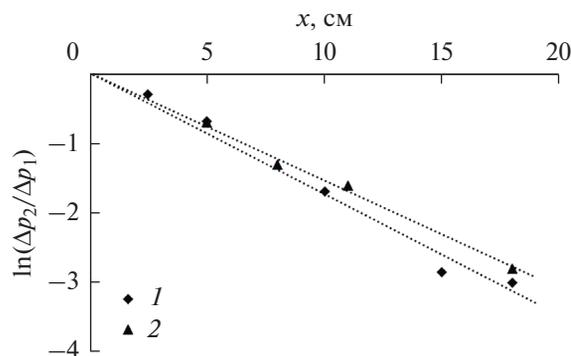


Рис. 4. Расчетная (1) и экспериментальная (2) зависимости $\ln(\Delta p_2/\Delta p_1)$ от координаты x : начальные параметры среды — $p_0 = 0.1$ МПа, $\alpha_{g0} = 0.0025$.

ке символами, аппроксимированы зависимостью вида $\Delta p_2/\Delta p_1 = e^{-kx}$ (пунктирные линии), где k можно рассматривать как коэффициент затухания постдетонационной волны. Нижняя линия соответствует расчетным параметрам, верхняя — экспериментальным. Как видно из рисунка, расчетная скорость затухания постдетонационной волны, распространяющейся от точки столкновения детонационных солитонов, достаточно хорошо согласуется с данными, полученными в экспериментах.

Очевидно, что быстрота затухания постдетонационных волн зависит от гидродинамических параметров и начальных условий пузырьковой среды (вязкость жидкости, объемное газосодержание, начальное давление и др). В [19], в частности, отмечено, что коэффициент затухания k возрастает с увеличением концентрации газовой фазы и вязкости несущей жидкости. Из рис. 5, на

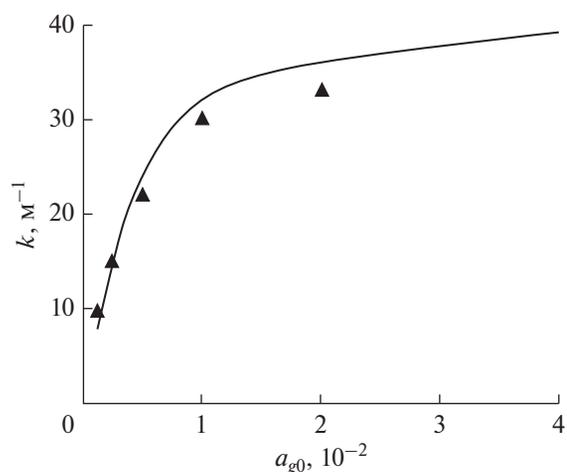


Рис. 5. Зависимость коэффициента затухания k от начального газосодержания пузырьковой среды: символы — эксперимент, линия — расчет; начальное давление среды — $p_0 = 0.1$ МПа.

котором представлены расчетная и экспериментальная зависимости k от объемного газосодержания пузырьковой системы, видно, что коэффициент затухания постдетонационных волн нелинейным образом возрастает с увеличением начального содержания газа в пузырьковой среде. Отметим, что результаты эксперимента и численного расчета достаточно хорошо согласуются при небольших начальных концентрациях газовой фазы ($\alpha_{g0} \leq 0.01$). С увеличением α_{g0} расхождение между экспериментальными и расчетными значениями коэффициента затухания несколько возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе численного эксперимента изучена динамика и взаимодействие встречных ДВ в химически активной пузырьковой жидкости. Показано, что в точке столкновения детонационных волн в жидкости реализуются кратковременные пиковые давления, в несколько раз превышающие амплитуду самих ДВ, что может стать причиной разрушения элементов технологических конструкций, расположенных в непосредственной близости от зоны контакта волн. При этом величина пиковых давлений определяется начальными параметрами пузырьковой среды и нелинейно возрастает с увеличением объемного содержания газовой фазы.

Исследована трансформация детонационных волн после столкновения в постдетонационные волны, рассмотрена их последующая эволюция. Показано, что постдетонационные волны затухают на расстоянии в несколько сантиметров и не являются потенциально опасными. Получены количественные параметры затухания постдетонационных волн, характеризующие быстроту их затухания в зависимости от пройденного расстояния и от начального газосодержания пузырьковой жидкости. Расчетные значения параметров хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках госзадания в сфере научной деятельности № FEUR-2020-0004 (“Решение актуальных задач и исследование процессов в нефтехимических производствах, сопровождающихся течениями многофазных сред”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев А.И. Волна детонации в системе жидкость–пузырьки газа // ФГВ. 1985. Т. 21. № 3. С. 103.
2. Сычев А.И., Пинаев А.В. Самоподдерживающаяся детонация в жидкостях с пузырьками взрывчатого газа // ПМТФ. 1986. № 1. С. 133.
3. Пинаев А.В., Сычев А.И. Структура и свойства детонации в системах жидкость–пузырьки газа // ФГВ. 1986. Т. 22. № 3. С. 109.
4. Ждан С.А. О стационарной детонации в пузырьковой среде // ФГВ. 2002. Т. 38. № 3. С. 85.
5. Шагапов В.Ш., Абдрашитов Д.В. Структура волн детонации в пузырьковой жидкости. // ФГВ. 1992. Т. 28. № 6. С. 89.
6. Шагапов В.Ш., Вахитова Н.К. Волны в пузырьковой системе при наличии химических реакций в газовой фазе // ФГВ. 1989. Т. 25. № 6. С. 14.
7. Кедринский В.К. Гидродинамика взрыва: эксперимент и модели. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 435 с.
8. Пинаев А.В., Сычев А.И. Влияние физико-химических свойств газа и жидкости на параметры и условия возникновения детонационных волн в системах “жидкость–газовые пузырьки” // ФГВ. 1987. Т. 23. № 6. С. 76.
9. Сычев А.И. Управляемая пузырьковая детонация // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 291.
10. Сычев А.И. Ударные волны в многокомпонентных средах “жидкость–пузырьки газа–капли жидкости” // ТВТ. 2011. Т. 49. № 3. С. 409.
11. Ляпшевский В.Ю. Структура детонационных волн в многокомпонентных пузырьковых средах // ФГВ. 1997. Т. 33. № 3. С. 104.
12. Гималудинов И.К., Кучер А.М. Детонационные волны в многокомпонентной пузырьковой жидкости // ТВТ. 2014. Т. 52. № 3. С. 423.
13. Tukhvatullina R.R., Frolov S.M. Numerical Simulation of Shock and Detonation Waves in Bubbly Liquids // Shock Waves. 2019. V. 30. Is. 3. P. 263.
14. Гималудинов И.К., Лепихин С.А. Особенности влияния скольжения фаз и начального давления на динамику детонационных волн в пузырьковой жидкости // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 459.
15. Гималудинов И.К., Арсланбекова Р.Р., Левина Т.М. Особенности динамики постдетонационных волн // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23. № 3. С. 371.
16. Гималудинов И.К., Левина Т.М. Особенности динамики детонационных волн в пузырьковой жидкости при прохождении границы раздела “водоглицериновый раствор–масло” // Изв. ТПУ. Инжиниринг ресурсов. 2017. Т. 328. № 8. С. 55.
17. Галимзянов М.Н., Гималудинов И.К., Лепихин С.А. Иницирование детонационных волн в каналах переменного сечения, заполненных жидкостью с пузырьками горючего газа // ТВТ. 2010. Т. 48. № 2. С. 234.
18. Топольников А.С., Гималудинов И.К. Динамика детонационных волн в каналах переменного сечения, заполненных пузырьковой жидкостью // Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т. 21. № 4. С. 509.
19. Сычев А.И. Столкновение детонационных волн в пузырьковых средах // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 2. С. 179.
20. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
21. Нигматулин Р.И., Шагапов В.Ш., Вахитова Н.К. Проявление сжимаемости несущей фазы при распространении волн в пузырьковой среде // ДАН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1077.
22. Самарский А.А., Попов Ю.П. Разностные схемы газовой динамики. М.: Наука, 1973. 496 с.

УДК 533.6.011:51-7:669.04

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА ИЗ КОРУНДА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ

© 2021 г. Е. И. Школьников, П. П. Иванов*

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия***E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 14.08.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Рассматривается процесс высокотемпературной вакуумной очистки пористого гранулированного корунда в качестве этапа подготовки перед использованием в установке промышленного производства монокристаллов сапфира (типа НИКА-М60). Характеристики процесса очистки оцениваются с помощью математических моделей на основе твердотельной диффузии и кнудсеновской диффузии из пористых частиц и через слой пористых частиц. Твердотельная диффузия атомов примеси и кнудсеновское течение паров примеси по порам гранул описываются аналитическими выражениями с подгонными коэффициентами, идентифицированными с помощью численных решений. Модель кнудсеновского течения через слой гранулированного порошка содержит возможность учета продувки нейтральным газом (аргоном) в целях интенсификации процесса. Получены значения времени очистки порядка нескольких часов при наличии продувки аргоном с расходом на уровне 10^{-5} кг/(м² с). В расчете на установку НИКА-М60 расход составляет 7×10^{-7} кг/с или 2.5 г/ч.

DOI: 10.31857/S0040364421020113

ВВЕДЕНИЕ

Мировой рынок лейкосапфира и изделий из него является развивающимся с темпом роста 10–15% в год [1]. Разработка технологии получения монокристаллов лейкосапфира и изделий из них во многом определяет успехи развития важнейших направлений квантовой электроники, микроэлектроники, атомной энергетики. Весьма широк диапазон потребительских свойств монокристаллического лейкосапфира: от генерации, усиления и преобразования электромагнитных колебаний до использования в качестве конструкционного материала. Такое широкое применение монокристаллов лейкосапфира связано с тем, что они обладают набором уникальных качеств: высокая оптическая однородность и прозрачность в широком диапазоне длин волн, радиационная стойкость, хорошие механические, термические и диэлектрические свойства.

В настоящее время широкое распространение для промышленного производства монокристаллов сапфира оптоэлектронного качества получил метод Киропулоса. В работах [2, 3] описана реализация этого метода в установке НИКА-М60: тигель для загрузки сырья (корунда) диаметром 300 мм и высотой 450 мм, рабочая температура выше температуры плавления корунда (2317 К), предельный вакуум – 1.5×10^{-5} Тор.

Сырьем для промышленного производства монокристаллов сапфира может быть побочный

продукт установки алюмоводородной технологии, описанной в [4]. Эта установка при расходе алюминия 28 г/с производит 260 кВт тепла, 110 нм³/ч водорода и 56.39 г/с бемита. Последний в результате формовки экструзионным методом гранул в виде цилиндров и прогрева в муфельной печи при температуре 1100°C на воздухе для удаления из него кристаллизационной воды и перевода в α -оксид алюминия приобретает товарный вид технического корунда, состоящего из пористых гранул с характерным диаметром 2–3 мм и длиной 7–14 мм.

Технический корунд, произведенный на алюмоводородной установке, содержит целый букет примесей, среди которых на первом месте стоит железо (до 500 ppm). Для выращивания монокристаллов хорошего качества требуется корунд с чистотой на два порядка выше. В связи с этим ранее была разработана лабораторная технология высокотемпературной вакуумной очистки корунда [5, 6], подкрепленная моделированием и экспериментом при малой толщине слоя пористых гранул. При большей толщине слоя для хорошей очистки за приемлемое время требуется интенсификация процесса путем продувки нейтральным газом [7].

В настоящей работе предлагается в качестве сырья использовать в установке промышленного производства монокристаллов сапфира (типа НИКА-М60) корунд технической чистоты. А процесс высокотемпературной вакуумной

очистки корунда рассматривать в качестве этапа подготовки сырья без его перезагрузки и, возможно, разгерметизации установки. При этом некоторые параметры модели процесса отличаются от рассмотренных в [5–7]. Расчет ведется на толщину слоя корунда около 0.4 м, доступны повышенные температуры, ограниченные только температурой плавления, есть ограничение по минимальному давлению вакуума – 1.5×10^{-5} Тор.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ВАКУУМНОЙ ОЧИСТКИ КОРУНДА**

В работах [5–7] процесс очистки рассмотрен как выход примеси железа из слоя гранулированного оксида алюминия, состоящий из трех этапов:

- движение атома примеси по радиусу монокристаллической микрочастицы и последующая сублимация примеси с поверхности микрочастицы;
- движение примеси в газовой фазе по радиусу пористой сферической гранулы, сложенной из сплошных микрочастиц;
- движение примеси в газовой фазе сквозь слой сферических гранул по промежуткам между ними.

Каждый этап может быть смоделирован в одномерном приближении.

Выход примеси из сплошной микрочастицы в вакуум. Диффузия примеси к поверхности частиц является первым этапом сложного процесса очистки порошка оксида алюминия. В [6] задача об испарении примеси из сплошной сферической микрочастицы решается по аналогии с задачей охлаждения шара с пространственным краевым условием второго рода, когда на границе задается тепловой поток, характерный для конвективной теплоотдачи [8].

Диффузионная задача выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial t} = D \frac{\partial \left(r^2 \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} \right)}{r^2 \partial r}, \quad (1)$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} = 0, \quad r = R, \quad (2)$$

$$J_X = -D \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} = \frac{J^*}{\rho_{Fe}^0} \left(\rho_{Fe} - p_Y \frac{\rho_{Fe}^0}{v_T J^*} \right).$$

Здесь ρ_{Fe} – плотность примеси в микрочастице, ρ_{Fe}^0 – однородная начальная плотность примеси, R – радиус микрочастицы, D – коэффициент диффузии атомов железа в оксиде алюминия, p_Y – давление подпора паров железа, v_T – тепловая скорость атомов железа в парообразном состоянии

$$v_T = \sqrt{\frac{2\pi k T}{m}},$$

m – масса атома железа, J^* – поток, зависящий только от температуры и начальной плотности примеси

$$J^* = \frac{p_{Fe}}{v_T}, \quad p_{Fe} = p_{Fe}^* \frac{\rho_{Fe}^0}{\rho_{Al_2O_3}},$$

p_{Fe}^* – давление насыщающих паров железа, полученное при расчете равновесия в системе газообразное–конденсированное железо с использованием свойств индивидуальных веществ из базы данных ИВТАНТЕРМО [9].

Для того чтобы воспользоваться приведенным в [8] решением, предположим, что уравнения (1) и (2) используются в некотором интервале времени, в течение которого величина p_Y постоянна и равна какому-то среднему для интервала значению. В этом случае граничное условие (2) можно написать в виде

$$-D \frac{\partial \rho_{Fe}}{\partial r} = k_1 (\rho_{Fe} - k_0), \quad k_1 = \frac{J^*}{\rho_{Fe}^0}, \quad k_0 = p_Y \frac{\rho_{Fe}^0}{v_T J^*}.$$

Подстановки $\rho = \rho_{Fe} - k_0$ и $U(r, t) = r\rho(r, t)$ приводят уравнения (1) и (2) к каноническому (для [8]) виду

$$\frac{d^2 U}{dr^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial U}{\partial t}, \quad (3)$$

$$r = 0, \quad U(0, t) = 0, \quad r = R, \quad \frac{dU}{dr} + \left(\frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right) U = 0. \quad (4)$$

Согласно [8], решение уравнения (3) при граничных условиях (4) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho_{Fe}(r, t) = & \beta_m^2 + \left(\frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right)^2 \\ = & 2 \sum_{m=1}^{\infty} e^{-D\beta_m^2 t} \frac{\beta_m^2 + \left(\frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right)^2}{R \left(\beta_m^2 + \left(\frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right)^2 \right) + \left(\frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right)} \times \\ & \times \sin(\beta_m r) \int_{r'=0}^R r' F(r') \sin(\beta_m r') dr' + k_0, \end{aligned} \quad (5)$$

где $F(r) = \rho_{Fe}(r, 0) - k_0$, а собственные значения β_m являются положительными корнями уравнения

$$\beta_m R \cot(\beta_m R) + R \left(\frac{k_1}{D} - \frac{1}{R} \right) = 0.$$

В [6] проведено сравнение решения (5) с аналитическим решением из [5]

$$\frac{ppm}{ppm_0} = \varepsilon_1 e^{-\frac{t}{\chi}}, \quad \chi = \frac{R}{3} \left(\frac{\rho_{Fe}^0}{J^*} + \frac{R}{2D\varepsilon_0} \right) \quad (6)$$

для исходных данных в окрестности $R = 1$ мкм и $T = 1750^\circ\text{C}$ и для коэффициента диффузии атомов железа в оксиде алюминия из работы [10] по формуле

$$D = 1.336 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{298000}{R_g T}\right) \left[\text{м}^2/\text{с}\right].$$

Оказалось, что в разумном диапазоне изменения исходных данных (R и T) подгоночные параметры $\epsilon_0 = 1.68$ и $\epsilon_1 = 0.77$ обеспечивают хорошее совпадение результатов расчета по той и другой модели. Когда речь идет об идентификации параметров по экспериментальным данным, лишней подгоночный параметр может быть меньшей проблемой, чем сложность модели и время расчета. Поэтому оправдано использование простых формул из [5] для описания потока примеси J_X из микрочастицы и скорости снижения средней плотности примеси ρ_{AV} :

$$J_X = c_1 \rho_{AV} - c_2 p_Y, \quad c_1 = \frac{R}{3\chi}, \quad c_2 = c_1 \frac{\rho_{Fe}^0}{v_T J^*}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho_{AV}}{\partial t} = -\frac{3}{R} J_X.$$

Диффузия примеси по порам сферической гранулы, сложенной из сплошных микрочастиц. Одномерное уравнение сохранения импульса для кнудсеновского течения по оси y — по радиусу пористой частицы — имеет вид [11]

$$\frac{dp_Y}{dy} = -\frac{R_g T}{M_{Fe} D_K} J_Y, \quad D_K = \frac{2}{3} R_Y^p \sqrt{\frac{8 R_g T}{\pi M_{Fe}}},$$

где M_{Fe} — молекулярный вес, D_K — коэффициент кнудсеновской диффузии, R_g — газовая постоянная, R_Y^p — эффективный радиус пор, J_Y — поток паров железа. Уравнение после подстановки коэффициента диффузии D_K принимает вид

$$\frac{dp_Y}{dy} = -\frac{3v_T}{8R_Y^p} J_Y. \quad (8)$$

Поток паров железа J_Y складывается из потоков с поверхности микрочастиц в соответствии с уравнением

$$\frac{dJ_Y}{dy} = \frac{1}{3} N_S J_X, \quad (9)$$

где N_S — удельная поверхность микрочастиц ($\text{м}^2/\text{м}^3$); J_X — поток пара через поверхность микрочастиц, представляющий собой функцию $J_X = f(p_Y)$, за которой стоит решение задачи об испарении примеси из сплошной микрочастицы (формула (2)). Таким образом, фактическое давление паров в глубине пористой среды вблизи по-

верхности частиц p_Y определяется как решение двух взаимосвязанных задач.

Уравнения (8), (9) составляют пространственную краевую задачу с граничными условиями

$$y = 0, \quad J_Y = 0, \quad y = R_Y, \quad p_Y = p^0.$$

Численное решение этой задачи достаточно трудоемко, поэтому имеет смысл построить аналитическую модель с подгоночным параметром, используя одношаговое представление уравнений (8) и (9):

$$p_0 = p_1 + c_3 J_Y, \quad c_3 = \frac{3v_T R_Y}{16R_Y^p},$$

$$J_Y = c_4 J_X, \quad c_4 = \frac{1}{3} N_S R_Y, \quad (10)$$

$$\beta = 1 - \epsilon(1 - \alpha)^3,$$

$$J_X = \beta(c_1 \rho_{AV} - c_2 p_1), \quad (11)$$

$$J_Y = c_4 J_X, \quad (12)$$

$$p_0 = p_1 + c_3 J_Y, \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{p_0 - p_1}{c_3 J_Y}. \quad (14)$$

Решение системы уравнений (10)–(14) быстро сходится после нескольких итераций при задании начального значения $\alpha = 0.5$. Здесь ϵ является заданным подгоночным параметром.

На рис. 1 представлено сравнение процесса снижения средней плотности примеси ρ_{AV} в грануле радиусом 1 мм, сложенной из сплошных микрочастиц радиусом 0.8 мкм, при температуре 1750°C и давлении вакуума 10^{-5} Тор в численном и аналитическом расчетах. Здесь значение подгоночного параметра $\epsilon = 3$.

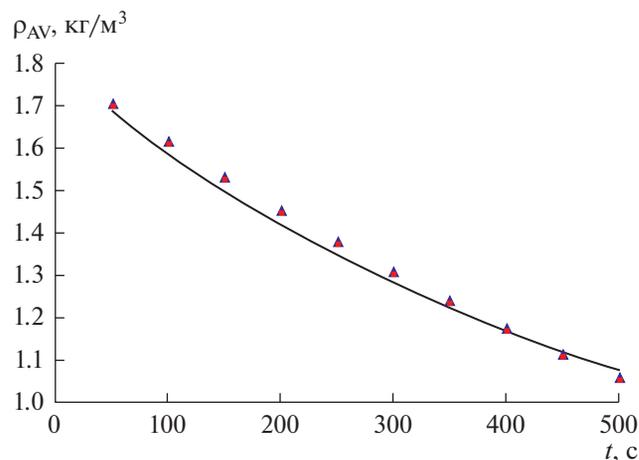


Рис. 1. Сравнение аналитического по уравнениям (10)–(14) (сплошная кривая) и численного решения (треугольные маркеры) по (8), (9).

Течение примеси через слой сферических гранул по промежуткам между гранулами. Кнудсеновское течение пара примеси через слой пористых частиц описывается уравнениями, аналогичными (8) и (9). Испарившееся вещество движется вдоль оси z , направленной от дна к поверхности слоя:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{3v_T}{8R_Z^p} J_Z, \quad (15)$$

$$\frac{dJ_Z}{dz} = N_S J_Y. \quad (16)$$

Здесь N_S – удельная поверхность гранул ($\text{м}^2/\text{м}^3$), J_Y – поток пара через поверхность гранул.

Граничные условия для системы (15), (16):

$$z = 0, \quad J_Z = 0, \quad z = L, \quad p = p_{\text{ВАС}}.$$

Предположим, что в случае, когда поток J_Z представляет собой поток смеси аргона и паров железа ($J_Z = J_Z^{\text{Fe}} + J_Z^{\text{Ar}}$), как это рассматривается в [7] в рамках интенсификации процесса, уравнение сохранения импульса в виде (15) применимо, если под давлением понимать суммарное давление $p^\Sigma = p_{\text{Fe}} + p_{\text{Ar}}$:

$$\frac{dp^\Sigma}{dz} = -\frac{3v_T}{8R_Z^p} (J_Z + J_{\text{Ar}}). \quad (17)$$

Если считать поток аргона заданной величиной, давление паров железа связано с суммарным давлением p^Σ формулой

$$p_{\text{Fe}} = \frac{J_Z}{J_Z + J_{\text{Ar}}} \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Ar}}} p^\Sigma.$$

Тепловую скорость в уравнении (17) можно вычислить по среднему молекулярному весу. Вопрос осреднения не принципиален, если учесть наличие в знаменателе экспериментально идентифицируемого параметра – эффективного радиуса зазора между гранулами R_Z^p .

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (16), (17) относительно фазовых координат J_Z и p^Σ описывает процесс выхода паров железа, поступающих через поверхность гранул в пространство между ними (поток J_Y) из толщи слоя гранул на поверхность в вакуумируемое пространство. Это последний этап трехэтапного процесса. В правую часть уравнения (16) входит поток J_Y , который вычисляется с помощью модели второго этапа по уравнениям (10)–(14), среди которых уравнение (11) для вычисления J_X использует модель первого этапа – уравнение (7).

ПОИСКОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Эффективность процесса высокотемпературной вакуумной очистки микропористого оксида алюминия от примеси железа в настоящем разделе характеризуется относительной остаточной концентрацией примеси. Эта величина равна плотности примеси ρ , осредненной по глубине слоя и по частицам гранулы, отнесенной к начальной плотности примеси ρ_0 . На рис. 2 и 3 приведены зависимости относительной остаточной концентрации примеси от продолжительности процесса для различных значений температуры и расхода аргона. Прочие параметры задачи приняты на основе предыдущего экспериментального опыта и с ориентировкой на параметры установки промышленного производства монокристаллов сапфира [3]:

- радиус сплошной микрочастицы $R = 0.8$ мкм;
- радиус пористой гранулы $R_u = 1$ мм;
- толщина слоя гранул $L = 0.4$ м;
- давление вакуума – 1.5×10^{-5} Тор;
- начальная концентрация примеси – 450 ppm;
- базовая температура процесса – 1750°C .

Подгоночные параметры аналитических моделей второго и первого этапа (по осям u и r) приняты по результатам проведенного выше сравнения с численными моделями: $\epsilon = 3$ в (10) и $\epsilon_0 = 1.68$ в (6).

Рис. 2 показывает, что характерное время очистки сильно зависит от температуры. При снижении температуры с 1800°C на 50 градусов время снижения концентрации примеси в 100 раз увеличивается с 500 до 800 мин. Согласно рис. 3, при одних и тех же значениях температуры и длительности процесса с помощью продувки аргоном можно добиться гораздо большей степени очистки. При экспериментально проверенной темпе-

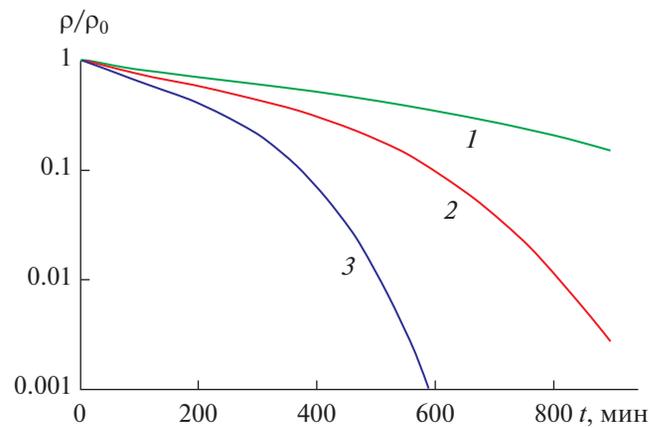


Рис. 2. Зависимость относительной остаточной концентрации примеси от продолжительности процесса для расхода аргона 10^{-5} кг/(м^2 с) и трех значений температуры: 1 – 1700, 2 – 1750, 3 – 1800°C .

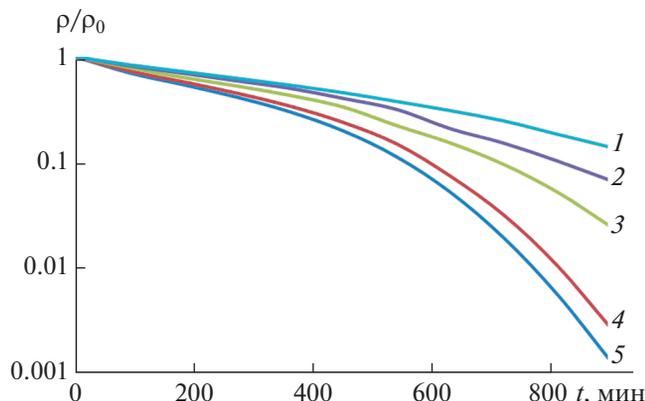


Рис. 3. Зависимость относительной остаточной концентрации примеси от продолжительности процесса для температуры 1750°C при вариации расхода аргона: 1 – 10^{-8} , 2 – 10^{-7} , 3 – 10^{-6} , 4 – 10^{-5} , 5 – 10^{-4} кг/(м² с).

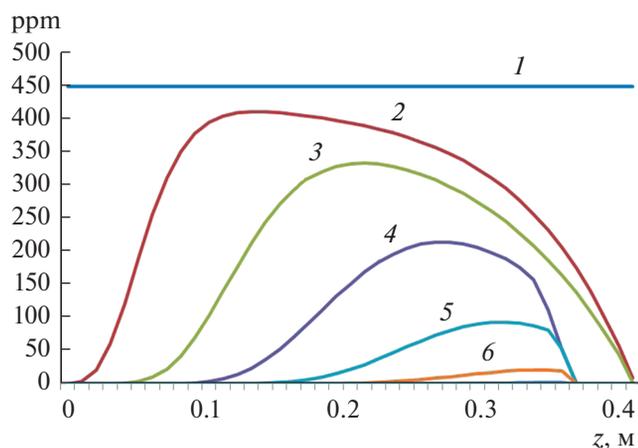


Рис. 4. Распределение концентрации примеси по толщине слоя порошка при расходе аргона 10^{-5} кг/(м² с) и температуре 1800°C для дискретных значений продолжительности процесса: 1 – 0, 2 – 90, 3 – 180, 4 – 270, 5 – 360, 6 – 450 мин.

ратуре 1750°C приемлемое время очистки (15 ч) может обеспечить расход аргона 10^{-5} кг/(м² с). Данную величину расхода можно считать оптимальной для данных условий проведения процесса. Увеличение расхода аргона не дает ощутимого результата по сокращению времени очистки. Напротив, уменьшение существенно увеличивает время очистки (рис. 3).

Максимальная по глубине слоя концентрация примеси для дискретных значений продолжительности процесса

Время, мин	450	540	630	720	810	900
ppm	19	1.9	0.087	0.002	3×10^{-5}	3×10^{-7}

Для практических целей важна максимальная остаточная концентрация примеси в гранулах корунда. На рис. 4 представлена история очистки при температуре 1800°C. Показаны кривые распределения концентрации примеси в ppm по глубине слоя порошка в различные моменты времени процесса (в минутах). Начиная с 450 мин максимальное значение концентрации примеси локализуется при $z = 0.35$ м (5 см от поверхности). Дальнейшее снижение максимума концентрации примеси показано в таблице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сырьем для промышленного производства монокристаллов сапфира является оксид алюминия (корунд) высокой чистоты. Таким сырьем может стать побочный продукт алюмоводородной технологии – пористый гранулированный корунд, если очистить его от примесей, прежде всего от железа до парциальной концентрации около 5 ppm. В данной работе предложена концепция использования корунда технической чистоты. Существо концепции заключается в добавлении к основному технологическому процессу выращивания монокристалла предварительной стадии высокотемпературной вакуумной очистки корунда, время которой составляет незначительную долю общего времени процесса.

Концепция основана на показанной в работе возможности интенсификации процесса высокотемпературной вакуумной очистки слоя гранулированного корунда до заметного разрушения его пористой структуры. Твердотельная диффузия атомов примеси и кнудсеновское течение паров примеси по порам гранул описываются аналитическими выражениями с подгоночными коэффициентами, идентифицированными с помощью численных решений. Модель кнудсеновского течения через слой гранулированного оксида алюминия включает в себя возможность продувки нейтральным газом (аргоном) в целях интенсификации процесса.

При использовании для высокотемпературной вакуумной очистки температур (до 1750°C) и давлений вакуума (1.5×10^{-5} Тор), доступных на установке выращивания кристаллов сапфира типа НИКА-М60, время снижения на два порядка концентрации примеси железа в техническом корунде не превышает 15 ч. Это время на порядок меньше периода выращивания кристалла, что позволяет рассматривать очистку как некоторую предварительную операцию процесса выращивания кристалла. Такие значения времени очистки реализуются при наличии продувки аргоном с расходом на уровне 10^{-5} кг/м²с. В расчете на тигель установки НИКА-М60 диаметром 300 мм (площадь – 0.07 м²) необходимый расход равен 7×10^{-7} кг/с или 2.5 г/час.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кожина Т.Д., Юдин А.В., Ерошков В.Ю.* Исследование процессов, разработка технологий и обучение специалистов в области выращивания монокристаллов лейкосапфира для оптики и наноэлектроники // Инновация и экспертиза. 2013. Вып. 1(10).
2. *Бородин А.В., Бородин В.А., Смирнов К.Н., Ширяев Д.Б., Францев Д.Н., Юдин М.В.* Установка для выращивания монокристаллов сапфира методом Киропулоса с устройством динамического взвешивания кристалла и автоматическим управлением с обратной связью // Научное приборостроение. 2014. Т. 24. № 3. С. 92.
3. <http://www.ezan.ac.ru/products/crystalgrowth/nikam70/>
4. *Grigorenko A.V., Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S.* Experience in Creation and Exploitation of Energetic and Energy-Technological Plants Based on Hydrothermal Oxidation of Aluminum // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 381. P. 012049.
5. *Иванов П.П., Жук А.З., Власкин М.С.* Высокотемпературная вакуумная очистка микропористого оксида алюминия от примеси железа // Вестник ОИВТ РАН. 2018. Т. 1. С. 61.
6. *Жук А.З., Иванов П.П.* Моделирование испарения примеси железа из микропористого оксида алюминия в вакуум // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 786.
7. *Школьников Е.И., Иванов П.П.* Интенсификация процесса очистки микропористого оксида алюминия от примеси железа с помощью продувки аргоном // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 123.
8. *Ernesto G.M.* Heat Conduction in Cylindrical and Spherical Coordinates. 2006. <https://ru.scribd.com/document/52509959/Heat-Conduction>
9. *Белов Г.В., Иориш В.С., Юнгман В.С.* Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 209.
10. *Doremus R.H.* Diffusion in Alumina // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 10. P. 101301.
11. *Welty J.R., Wicks C.E., Wilson R.E., Rorrer G.L.* Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer. 5th ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2008.

УДК 662.998+666.762.8+539.4

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ СОЗДАНИИ СИСТЕМ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ НА БАЗЕ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ

© 2021 г. А. Н. Астапов^{1, *}, С. И. Жаворонок^{1, 2}, А. С. Курбатов¹,
Л. Н. Рабинский¹, О. В. Тушавина¹

¹Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Москва, Россия

²Институт прикладной механики РАН,
Москва, Россия

*E-mail: lexxa1985@inbox.ru

Поступил в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принят к публикации 22.12.2020 г.

В обзоре обобщены достижения отечественной и зарубежной науки в области разработки и улучшения характеристик углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов с акцентом на механические, окислительные и абляционные свойства. Рассмотрены наиболее востребованные в настоящее время способы модифицирования матриц композитов и нанесения защитных покрытий с получением в структуре гетерофазных композиций на основе ультравысокотемпературных керамик. Анализ механизмов разрушения широко применяемых технических решений позволил наметить перспективные концепции построения архитектуры покрытий. Приведены математические постановки нелинейных задач теплопереноса, учитывающие различные физико-химические явления в структурно-неоднородных материалах. Основное внимание уделено учету эффектов асимметрии, конечной скорости и волновым явлениям при распространении тепла в анизотропных материалах. Проведен анализ современных методов оценки напряженно-деформированного состояния композитов при термосиловом воздействии, а также методов расчета эффективных характеристик их свойств.

DOI: 10.31857/S0040364421020010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Достижения в области разработки и улучшения характеристик жаропрочных композиционных материалов на основе углерода

1.1. Углерод-углеродные композиционные материалы

1.2. Технология формирования УУКМ и ее влияние на свойства композита

1.3. Влияние температуры на свойства УУКМ и проявление физической нелинейности

1.4. Экспериментальные исследования свойств УУКМ

1.5. Модифицирование матриц композиционных материалов на основе углерода

1.6. Достижения и перспективы в области разработки защитных покрытий для композиционных материалов на основе углерода

2. Некоторые эффекты и постановки задач теплопереноса для твердых тел

2.1. Явление асимметричного теплопереноса

2.2. Эффекты конечной скорости теплового потока и волновые явления теплопереноса

3. Современное состояние исследований в области анализа напряженно-деформированного состояния структурно-неоднородных материалов

3.1. Исследование НДС структурно-неоднородных материалов с привлечением вычислительного эксперимента

3.2. Методы определения эффективных упругих постоянных композиционных материалов

Заключение

Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

Современные системы тепловой защиты летательных аппаратов и их двигательных установок от аэрогазодинамического нагрева скоростными высокоэнтальпийными потоками основываются на двух основных концепциях: пассивной и активной [1–4]. Пассивная защита использует материалы, поглощающие тепловую энергию за счет теплоемкости материала и различных физико-химических процессов, сопровождающих его тепловое разрушение в условиях уноса массы. Активная защита основана на принципе принудительной подачи в высокотемпературный погра-

нический слой газообразных или жидких охладителей через проницаемую стенку конструкции.

Перспективными для создания систем тепловой защиты как пассивного, так и активного типа являются жаропрочные структурно-неоднородные материалы на основе углерода — углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы (УУКМ и УККМ соответственно) [5–12]. С одной стороны, они обладают уникальной способностью сохранять высокую прочность и жесткость при температурах до 2500°C, а нанесение жаростойких покрытий обеспечивает их работоспособность в окислительных средах, что существенно расширяет возможность их применения для целей пассивной защиты. Причем реальные рабочие температуры этих материалов, как правило, определяются температурами, при которых сохраняется эффективность защитного действия покрытий в условиях одновременного протекания термохимических процессов (окисление, гетерогенная рекомбинация), механического уноса (эрозия) и абляции. С другой стороны, возможность управления пористостью получаемой структуры на различных стадиях технологического передела позволяет рассматривать данные материалы для целей активной защиты посредством реализации концепции транспирационного охлаждения [13, 14].

Моделирование теплового состояния структурно-неоднородных конструктивных и теплозащитных материалов, в том числе композитов, учитывающее различные физико-химические явления, такие как зависимость теплофизических свойств от температуры, унос массы, анизотропия распространения тепла и др., приводит к необходимости решения существенно нелинейных задач тепломассопереноса, требующих специальных численных методов. При этом моделирование деформирования и тепловых процессов в элементах конструкций, изготовленных из композиционных материалов (КМ) со сложной пространственной структурой армирования, требует знания физических констант композиционного материала. Поскольку образование или модифицирование матриц УУКМ/УККМ осуществляется непосредственно в технологическом цикле производства композитов (т.е. они не существуют вне композиции), определение констант традиционным методом представляется возможным только на макромеханическом уровне, не учитывая реальную морфологию микроструктуры и не описывающую, в частности, концентрацию напряжений в окрестности границ раздела структурных составляющих. Микромеханический подход обеспечивает определение напряженно-деформированного состояния с учетом взаимодействия составляющих композиционных материалов, однако его применение требует знания физических констант как матрицы, так и армирующих элементов. Это приводит к необходимости развития специаль-

ных численно-экспериментальных методов двухмасштабного моделирования материалов.

Таким образом, создание тепловой защиты, функционирующей при высоких температурах, представляется комплексной проблемой, для решения которой необходимо сопряженное развитие как методов решения задач тепломассопереноса в анизотропной неоднородной среде (в частности, обратных задач о тепловом напряженно-деформированном состоянии на макроскопическом и микроскопическом уровнях), так и экспериментальных исследований эволюции структуры и свойств КМ (в том числе с жаростойкими покрытиями) в условиях, приближенных к эксплуатационным.

Цель настоящей работы состоит в изложении достижений в области разработки жаропрочных материалов на основе углерода и способов повышения их рабочих температур, а также подходов и методов моделирования их теплового и напряженно-деформированного состояния на базе решения задач анизотропной теплопроводности и термочности в обеспечении создания систем тепловой защиты. Обзор намечает пути практической реализации накопленных данных в рассматриваемой предметной области, а приведенная многочисленная библиография может быть использована для дальнейшего, более глубокого и детального изучения отдельных вопросов.

1. ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

Жесткие условия эксплуатации планеров и проточных трактов двигательных установок атмосферных скоростных летательных аппаратов и многократных аэрокосмических транспортных средств вызывают значительную потребность в новых материалах для создания высокоэффективных систем тепловой защиты. Альтернативными для применения в экстремальных условиях эксплуатации являются сплавы на основе тугоплавких металлов (Nb, Mo, W), ультравысокотемпературные керамики (УВТК) и жаропрочные композиционные материалы на основе углерода (УУКМ и УККМ). Использование первых существенно сдерживается их высокой плотностью, низкой жаростойкостью в кислородсодержащих средах и отсутствием надежных антиокислительных покрытий с рабочими температурами выше 1750–1800°C. Применимость монолитных УВТК ограничена их низкими трещиностойкостью и устойчивостью к термоударам. К тому же получение неразборных элементов конструкций из керамики, особенно габаритных или с наличием кривизны, сопряжено со значительными техническими трудностями, а в большинстве случаев невозможно на данном этапе развития производственных технологий. Материалы на основе углерода — УУКМ и УККМ, являются единственными из известных в настоящее время материалов, пригодны-

ми для экстремальных условий эксплуатации. Однако в кислородосодержащих средах применение их ограничено склонностью углерода к окислению начиная с температур 400–450°C и недостаточной жаростойкостью керамических матриц, что приводит к потере материалами механических свойств. В скоростных высокоэнтальпийных потоках деградация структуры композитов существенно усугубляется в результате одновременного протекания термохимических процессов (окисление, гетерогенная рекомбинация), эрозии и абляции. Расширение температурно-временных интервалов работоспособности материалов на основе углерода является сверхактуальной задачей современного материаловедения.

1.1. Углерод-углеродные композиционные материалы. Основу УУКМ составляет каркас из высокопрочных углеродных армирующих элементов (нитей, тонких стержней, образованных из жгутов) или тканей двухмерного, трехмерного или объемного плетения, погруженных в углеродную матрицу. Последняя представлена пеками, пиролизными остатками синтетических смол и пиролизическим углеродом. Наиболее широко используемыми в армировании являются волокна на основе полиакрилонитрила, гидратцеллюлозы и мезофазного пека. К числу основных свойств УУКМ, определяющих области их применения, относятся низкая плотность, малые коэффициенты температурного расширения, высокие удельные механические характеристики вплоть до 2500°C, в том числе трещиностойкость и ударная вязкость. В монографиях [5, 6, 15, 16] и обзорах [8, 10–12, 17–20] рассмотрены основные аспекты технологий получения материалов на основе углерода, свойства и области их эффективного применения как жаропрочных материалов.

Наиболее исследованными на сегодняшний день являются многослойные УУКМ, формируемые методом непрерывной намотки гибкой нити. Структура таких УУКМ мало отличается от хорошо изученной структуры, например, углерод-эпоксидных конструкционных материалов. В то же время весьма интенсивно совершенствуются композиционные материалы с пространственной структурой армирования. Основным элементом такой структуры является параллелепипед, три ребра, шесть диагоналей, шесть граней и четыре внутренние диагонали которого образуют всего тринадцать различных направлений. Если параллелепипед является кубом, то, комбинируя направления трех подгрупп, можно образовать сбалансированные системы [21]. Всего известно семь сбалансированных структур пространственного армирования [21]:

- трехмерная (3Д),
- четырехмерная (4Д),
- шестимерная (6Д),
- семимерная (7Д),
- девятимерная (9Д),
- десятимерная (10Д),

- тринадцатимерная (13Д).

Кроме перечисленных, существует ряд модифицированных схем армирования, например, двухмерная схема (2Д). В работе [22] статические механические свойства УУКМ с 2Д- и 3Д-структурами армирования сопоставлены по прочности при растяжении, ударной нагрузке и деформации при сдвиге. Полученная разница свойств материалов объясняется более слабым взаимодействием матрицы и наполнителя в случае 3Д-схемы армирования. Основным недостатком 3Д-схемы является наличие системы пустот между пересекающимися пучками волокон, препятствующих уплотнению композиции при формировании матрицы из газовой фазы. Частично устранить этот недостаток позволяют пространственные схемы армирования 4Д-Л и 5Д-Л [23]. В докладе [24] рассмотрены пространственно-армированные композиты, образованные системой четырех нитей, расположенных по большим диагоналям куба. Такая схема укладки, относящаяся к классу 4Д, позволяет получать равновесную структуру армирования. Авторами доказано, что наибольший коэффициент армирования композита по сравнению с другими пространственными укладками прямолинейной арматуры обеспечивает армирование по четырем диагоналям куба, при этом предельное значение коэффициента армирования достигает величины 0.68. Предложено теоретическое описание упругих свойств 4Д-композитов, апробированное на основе сопоставления с экспериментальными данными, и исследованы упругие свойства УУКМ как в главных осях материала, так и в направлениях укладки арматуры. Сопоставлены значения упругих констант 4Д УУКМ и композитов, ортогонально армированных в трех направлениях.

В исследовании [25] определены характеристики элементарных пор и соединяющих их стержней для различных пространственных систем армирования УУКМ, при этом использована модель элементарных пор углеродного каркаса на основе цилиндрических стержней и показана перспективность использования 4Д-схем пространственного армирования для производства материалов с высокими характеристиками.

В обзоре [17] в качестве примера пространственного армирования приведена схема укладки волокон в пяти направлениях, представлены коэффициенты термического расширения различных углеродных тканей, а также прочностные свойства композитов при растяжении, сжатии и сдвиге. В работе [26] исследованы механические свойства при одноосном сжатии ряда УУКМ и описаны изменения свойств композита при варьировании структуры пространственного армирования, степени наполнения, плотности и типа армирующего волокна.

В монографии [27] соавторами приведен обзор экспериментальных данных по механическим свойствам УУКМ с различной структурой про-

странственного армирования и механического поведения конструкций, созданных на их основе.

Известны и более сложные структуры армирования, образованные криволинейными элементами. Так, в исследовании [28] определены упругие постоянные УУКМ с трехмерной радиально-спиральной структурой.

1.2. Технология формирования УУКМ и ее влияние на свойства композита. Технологические процессы классифицируются по применению следующих операций по отношению к преформам [5, 6, 15]:

- пропитка каменноугольным или нефтяным пеком и термообработка;
- пропитка синтетическими смолами и термообработка;
- уплотнение пиролитическим углеродом.

Механические и температурные свойства УУКМ определяются в первую очередь структурой его армирования, однако существенно зависят и от технологии формирования композитов. В обзоре [17] описаны основные этапы технологии производства УУКМ и требования к свойствам структурных составляющих и границ их раздела для получения достаточно прочного и нехрупкого материала. В докладе [29] показано, что изменение технологии производства и термообработки материалов структурных составляющих позволяет получить КМ с различными величинами модуля упругости, характеристиками прочности, температурными и остаточными напряжениями. В [30] отмечена чувствительность термомеханических свойств УУКМ к структуре материала, причем механизм теплопередачи зависит от структуры составляющих теплопередачи на атомарном уровне. Эффективная теплопередача в УУКМ становится возможной при организации высокоориентированных фаз графита в волокнах и матрице. В [31] исследована зависимость механических свойств УУКМ с двухмерной структурой, полученных в процессе уплотнения при осаждении углеродной матрицы из газовой фазы, индуцированном лазерным излучением. Рассмотрено влияние различных наполнителей (пироуглерода, графита и карбида кремния) на модуль упругости материала и прочность при изгибе и растяжении. Показано, что, несмотря на понижение общей прочности УУКМ при внедрении наполнителей всех рассмотренных типов, пиролитический углерод и графитовый порошок способствуют усилению межслоевой связи, обеспечивая наименьшую потерю прочности. Кроме того, пироуглерод придает УУКМ тенденцию к хрупкому характеру разрушения. В докладе [32] представлены результаты исследований в области проектирования термоэрозионностойких углерод-углеродных композиций и технологий их создания, обобщены данные расчетно-экспериментальных исследований влияния технологических процессов на механические характеристики УУКМ различных типов.

В [33] показано, что поведение УУКМ во многом определяется локальной концентрацией напряжений вблизи полых дефектов армирующей

структуры различной формы и размеров, связанных как с конструкцией и способом расположения углеродных тканей в композиции, так и с режимами технологического процесса пиролиза при формировании матрицы.

В работе [34] изучена связь между волокном и матрицей для композитов, изготовленных из углеродных волокон различных типов, и показано, что взаимодействие волокна и матрицы имеет определяющее влияние на механические свойства и характер разрушения волокнистых композитов, причем слабая связь приводит к разрушению типа чистого сдвига, тогда как прочная связь влечет за собой “катастрофическое разрушение” композиции в целом. В [35] для определения прочности УУКМ с карбонизованными и графитированными волокнами при межслоевом сдвиге проведены испытания на изгиб коротких балок и показано, что поверхностная обработка волокон усиливает связь на границе раздела волокно—матрица, что вызывает увеличение прочности при изгибе. Исследовано также влияние структуры матрицы на межслоевую прочность и отмечено, что с уменьшением характерного размера микроструктуры матрицы наблюдается снижение межслоевой прочности углерод-углеродного композита.

Авторы работы [36] предлагают использовать наполнитель в виде структурной добавки графитового порошка для предотвращения указанных структурных повреждений углеродных волокон. Дано подробное описание механических и геометрических свойств исходных материалов. В виде диаграмм представлены экспериментальные данные по ударной прочности, определению изгибного модуля и прочности на изгиб композитных образцов. Обнаружены оптимальные соотношения объемного содержания графитового порошка и углеродных волокон.

В [37] представлены результаты экспериментального исследования влияния температуры спекания на прочность УУКМ и показано, что при относительно низких температурах только небольшая часть волокон эффективно работает в составе композиции. Приведены сопоставление исследуемых характеристик в зависимости от температуры обработки для углеродных волокон разных марок и результаты структурных исследований волокон. В [38] изложены результаты измерений физических постоянных, прочностных характеристик, твердости, распределения плотности и внутренних дефектов УУКМ, полученных горячим прессованием смеси терморепрессивных и ароматических смол и графитовых волокон. В исследовании [39] демонстрируются результаты испытаний на четырехточечный изгиб образцов УУКМ трех типов: термообработанных при 100°C, карбонизованных при 1000°C и графитизированных при 3000°C. Установлено, что углеродная матрица карбонизованных образцов аморфна и является хрупкой, графитизирован-

ных образцов – кристаллическая и является пластичной. С другой стороны, в работе [40] исследованы УУКМ, армированные отрезками углеродных волокон со случайной ориентацией в плоскости прессования, и показано, что разрушение такого материала имеет локализованный характер, полностью определяется дефектностью структуры материала и практически не зависит от исходных технологических параметров.

В [41] представлены результаты исследований механических свойств УУКМ, полученных в результате осаждения из газовой фазы пиролитического углерода на преформу из углеродных волокон при учете плотности, размера и микроструктуры кристаллитов матрицы, зависящих от технологии формования композиции. Модуль упругости и предел прочности определялись по результатам испытаний образцов композита на трехточечный изгиб. В [42] определены упругие и прочностные свойства при изгибе образцов из углерод-стекло-углеродных композитов и показано, что их механические свойства существенно зависят как от типа, так и от объемного содержания волокон.

В работе [43] приводятся данные о микроструктуре, модулях упругости, коэффициентах теплового расширения, прочности при растяжении и изгибе сверхтермостойких УУКМ различного формования.

1.3. Влияние температуры на свойства УУКМ и проявление физической нелинейности. В большинстве случаев свойства УУКМ являются температурозависимыми, причем во многих случаях при высоких температурах поведение материала перестает подчиняться линейному закону состояния. Физически нелинейному деформированию УУКМ посвящена монография [21].

В работе [44] приведены результаты исследования ползучести и прочности на растяжение УУКМ со слоистой 2Д-структурой армирования в диапазоне температур $-253...+2500^{\circ}\text{C}$ в инертной среде. Показано, что с повышением температуры прочность материала на разрыв постепенно возрастает, причем значительное повышение прочности отмечено при температурах выше 1500°C . Там же отмечается, что в области высоких температур при низких скоростях деформации наблюдается нелинейный характер диаграмм деформирования до начала разрушения. Показано, что причиной нелинейности диаграммы деформирования является ползучесть, возникающая при температуре выше 1500°C . В работе [45] приведены результаты исследования влияния температуры в диапазоне от 20 до 3027°C на характер разрушения образцов УУКМ. Доказано, что как при растяжении, так и при сжатии наблюдаются качественно одинаковые изменения характера разрушения материала.

Авторами [46] проведены экспериментальные исследования механических свойств трех типов изотропного графита (IG-11, PD-11PR, MF306-3)

и УУКМ на его основе в диапазоне температур от комнатной до 2800°C . Установлена зависимость модуля упругости и предела прочности материалов от температуры.

1.4. Экспериментальные исследования свойств УУКМ. Методы экспериментального исследования свойств композиционных материалов вообще и УУКМ в частности весьма разнообразны. Наиболее распространенными и хорошо освоенными являются классические методы испытаний образцов материала на разрывных машинах на растяжение, сжатие, трехточечный и чистый изгибы, простой и чистый сдвиги. Специфика экспериментальных исследований на макроскопическом уровне, т.е. масштабном уровне изделия в целом, где влияние отдельного элемента армирующей структуры неразличимо и измерению поддаются только некоторые осредненные параметры материала, в основном относится к выбору образцов. Так, например, авторы доклада [29] предполагают, что наиболее целесообразными и воспроизводимыми представляются эксперименты с относительно простыми системами – однонаправленными УУКМ. В работе [38] изложены результаты испытаний на изгиб и осевое сжатие длинных и коротких балок для определения изгибной и сдвиговой прочности, кроме того, описаны результаты испытаний на твердость, а также данные измерений распределения плотности и исследований внутренних дефектов. В [41] модуль упругости и предел прочности определялись по результатам испытаний образцов композита на трехточечный изгиб. В [47] испытания образцов были выполнены на специальной установке, позволяющей независимо прикладывать растягивающие нагрузки в двух направлениях. Для испытаний применялись специальные образцы с кольцевой выточкой посередине. Предложены аналитические зависимости для критерия прочности, представленные в виде квадратичных функций.

В работе [28] рассматривается определение упругих постоянных углерод-углеродных композитов с трехмерной радиально-спиральной структурой путем сочетания испытаний толстостенных цилиндров и вырезанных из них образцов. Предлагаемая методика подтверждается результатами испытаний цилиндров при сложном нагружении.

Исследования влияния температуры на свойства УУКМ, как правило, опираются на традиционные схемы эксперимента. Например, в [48] приведены методики испытаний и описана конструкция специализированной экспериментальной установки для испытаний на растяжение и изгиб образцов из УУКМ в вакууме или инертной среде в диапазоне температур от 20 до 2200°C . Проанализированы результаты испытаний на прочность образцов из УУКМ с многонаправленным пространственным армированием структуры, а также с войлочной структурой в вакууме в том же диапазоне температур. В работе [49] характеризуется установка для испытаний УУКМ на

растяжение, сжатие, изгиб при температурах до 3300 К в вакууме, воздушной и инертной средах. Описаны методы обеспечения равномерного температурного поля по объему образца, способы измерения деформации и температуры с повышенной точностью, схема автоматизации эксперимента. В докладе [50] для моделирования термомеханических характеристик и оценки срока службы рассмотрены различные методы определения модуля упругости УУКМ, в частности резонансный метод, а также испытания на растяжение и изгиб. Разработаны системы для испытаний на растяжение и резонансных измерений при температурах до 1900°С.

В работе [51] проведены испытания на растяжение при квазистатическом и циклическом нагружении плоских образцов из углерод-углеродных тканых композитов с ортогональным армированием в плоскости и прошивкой слоев в третьем направлении, обеспечивающей повышение сдвиговых и межслойных характеристик. Даны диаграммы деформирования ряда трехмерно армированных УУКМ и объяснены причины возникновения нелинейностей на активном участке диаграмм за счет появления докритических разрушений в структуре материала.

Испытания на твердость материала, как правило, осуществляются стандартными методами Роквелла и Бринелля. В докладе [52] приведены результаты измерений микротвердости в зависимости от упругих свойств УУКМ и изучен характер гистерезисной кривой при испытаниях на твердость. В [53] представлены результаты инденторных испытаний УУКМ с 2Д-структурой армирования при восьми уровнях нагрузок, направленных перпендикулярно и параллельно оси армирующей структуры. В [54] описана методика и результаты динамических испытаний УУКМ на ультрамикротвердость, построены диаграммы зависимости глубины внедрения при нагружении и разгрузке.

В последнее время для исследования свойств материалов широко применяются ультразвуковые методы. Так, в работе [55] на основе теории распространения волн в анизотропных средах теоретически обоснован метод определения всех упругих констант УУКМ. Для локального определения плотности материала используется радиографический метод с применением калиброванных картин дифракции рентгеновских лучей. Комбинация анализа скорости распространения ультразвуковых волн и вычислительного эксперимента на базе метода конечных элементов позволяет исследовать одновременно изменение упругих характеристик внутри детали и распределение в ней напряжений и деформаций при нагружении. Приводится пример применения предложенной методики в задаче о диаметральном сжатии диска. В работе [56] в одностадийном процессе термолитиза углепластика на основе полиимидных связующих получены УУКМ с высоким коксовым остатком и методами акустиче-

ской эмиссии изучены процессы разрушения, происходящие в этих материалах. В [57] описана методика экспериментального исследования упругих свойств УУКМ в процессе формования, основанная на измерении и анализе скоростей распространения акустических волн в различных направлениях. Исследования проводились на четырех промежуточных этапах эволюции микроструктуры на разных стадиях технологического передела.

К отдельному классу следует отнести экспериментальные методы исследования микроструктуры материала, особенно поверхностей раздела волокно—матрица. В [58] описана установка для исследования свойств поверхности раздела на базе фотоакустического метода фотодеформации, в соответствии с которым модулированный по амплитуде лазерный луч нагревает малую область образца, а возникшие при нагреве перемещения регистрируются оптически. Сканирование поверхности образца осуществляется с помощью микроподвижек, а изображение поверхности восстанавливается на базе компьютерной обработки. Сравнение полученных изображений с данными электронной микроскопии подтвердило возможность анализа состояния поверхности раздела матрицы и волокна диаметром до 5–7 мкм.

В докладе [30] микроструктура УУКМ изучена методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии, изучены температуропроводность, теплопроводность, удельная теплоемкость УУКМ.

В работе [59] рассматриваются материалы для применения в условиях высоких температур на основе углеродной матрицы и шести типов углеродных волокон. С помощью метода кварцевой дифференциальной дилатометрии определяются коэффициенты теплопроводности и теплового расширения в интервале температур от комнатной до 2000°С.

В последние 15–20 лет интенсивно развивается основанное на методе индентирования экспериментальное исследование материалов на наноразмерном масштабном уровне. Кроме свойств поверхности и приповерхностного слоя, а также твердости материала, наноиндентирование позволяет провести оценку и модулей упругости. Основополагающая работа [60] в данной области опубликована Оливером В. и Фарром Дж. в 1992 г. Весьма широкий обзор возможностей метода наноиндентирования проведен в статье [61].

1.5. Модифицирование матриц композиционных материалов на основе углерода. Реализация жаропрочных характеристик композиционных материалов на основе углерода при высоких температурах в кислородсодержащих средах возможна лишь при обеспечении должного уровня защиты от окисления [11, 62, 63]. Эффективным методом повышения жаростойкости КМ является модифицирование их матриц путем введения композиций на основе ульт-

травысокотемпературных керамик, ингибирующих окисление. Весьма широкие обзоры по методам и технологиям модифицирования матриц, включающие последние мировые достижения в этой области, представлены в работах [10–12, 64]. Модификация матриц может осуществляться одним или комбинацией нескольких способов. Ниже рассмотрены основные из них.

Метод химической пропитки парами (ХПП) является развитием метода осаждения из газовой фазы, в котором пропитка преформ на основе углеродных волокон осуществляется посредством использования реакционных газов при температурах 900–1200°C. Получаемые УККМ с матрицей на основе УВТК характеризуются высокой чистотой и хорошо контролируемым составом, обладают высокими механическими и эксплуатационными свойствами [65]. Главные преимущества ХПП заключаются в низкой температуре процесса, при которой углеродная составляющая не испытывает повреждений и образования дефектов, а также в контролируемом составе и структуре получаемых матриц и покрытий. Однако довольно низкая скорость осаждения приводит к высокой стоимости процесса и существенным ограничениям по глубине модифицирования [11, 66, 67].

Пропитка прекурсорами и пиролиз (ППП) – распространенная технология введения УВТК в УУКМ, включающая пропитку волокнистых преформ прекурсорами низкой вязкости, а затем пиролиз при высокой температуре. Прекурсорами являются металлополимеры, которые при пиролизе преобразовываются в карбиды, бориды и нитриды металлов [11, 68]. Эта технология может быть использована для одновременного введения в матрицу различных типов керамик. Цикл пропитки и пиролиза может повторяться многократно (4–10 и более раз) до достижения необходимой плотности [69]. Эффективность пропитки снижается с ростом количества циклов. По сравнению с ХПП данная технология обладает более низкой стоимостью, меньшим временем протекания и большей глубиной пропитки. Основным недостатком ППП заключается в том, что в процессе пиролиза матрица дает усадку, что может приводить к образованию трещин, пор и раковин [68, 70].

Реакционная пропитка расплавами (РПР) используется для введения в состав композитов карбидной или боридной керамик посредством реакций между расплавами металлов и матрицей, содержащей углерод и/или бор при высоких температурах. По сравнению с ХПП и ППП данная технология обладает более низкой стоимостью и более высокой эффективностью [12]. Помимо этого, данный метод может использоваться для одновременного введения в матрицу различных керамик. Более того, с помощью РПР могут быть легко получены элементы конструкций сложной геометрии. Однако из-за неизбежных реакций

между расплавленными металлами и углеродными волокнами в технологическом цикле механические свойства полученных композитов могут быть снижены [11]. К тому же не прореагировавшие до конца металлические смеси могут плавиться при эксплуатации и ускорять ползучесть либо повреждать составляющие компоненты, приводя к снижению механических характеристик [11, 71].

При шликерной пропитке (ШП) волокнистая преформа пропитывается композицией, представляющей собой стабильную суспензию УВТК-порошков в связующем [66]. УВТК-частицы заполняют преформу, а далее они могут быть уплотнены посредством ППП, ХПП или других методов [72]. Этот процесс значительно снижает стоимость введения УВТК в композиты. Таким образом также легко получить разные по составу и количеству УВТК-матрицы. Однако высокая вероятность агломерации частиц приводит к закупорке пор во внешнем слое преформ и затрудняет последующие операции уплотнения [73].

Номенклатурный перечень УВТК, используемых для модификации матриц композитов на основе углерода, широк – от однофазных до многофазных. Исследованы типы однофазных керамик:

- ХПП: SiC [74], ZrC [75];
- ППП: SiC [76–79], ZrC [80–82], HfC [83–85];
- РПР: ZrC [86–88];
- ШП: ZrC [89, 90], TaC [90],

а также комбинации многофазных керамик:

- ХПП: HfC–SiC [91, 92], ZrC–SiC [79, 93–95];
- ППП: ZrC–SiC [96–99], ZrB₂–SiC [100–102], ZrB₂–ZrC–SiC [103–105], SiC–ZrB₂–TaC [106];
- РПР: SiC–ZrC [107–111], SiC–TiC–TaC [112], SiC–ZrC–TiC [113];
- ШП: SiC–MoSi₂ [114, 115], ZrB₂–SiC [116], ZrB₂–SiC–LaB₆ [116], ZrC–ZrB₂ [117], ZrSi₂–MoSi₂–ZrB₂ [118].

Известны и другие способы модификации матриц УУКМ [10–12, 119–122]: золь-гель-технологии, реакции *in-situ* и горячее прессование, которые зачастую применяются на практике в комбинации с вышерассмотренными способами.

Сравнение жаростойких и абляционных свойств УККМ с модифицированными матрицами широко представлено в обзорных работах [10, 11, 64]. При окислении УККМ с матрицами, содержащими SiC, силициды переходных металлов и боридо-карбидные УВТК, формируются защитные пленки, состоящие из боросиликатной стеклофазы и тугоплавких оксидов (ZrO₂, HfO₂), обладающих низкими давлениями паров [123–126]. Данные пленки пассивируют поверхность УККМ и препятствуют диффузии окислителей к углеродным волокнам, сохраняя их несущую способность. Однако при достижении рабочих температурами значений 1750–1800°C происходит активное испарение стеклофазы в результате образования летучих оксидов SiO и VO_x, окисле-

ние переходит из пассивной стадии в активную, что определяет увеличение скорости абляции, нивелирование защитных свойств и приводит к потере материалами механических свойств и работоспособности. К тому же кристаллические оксиды ZrO_2 и HfO_2 не являются газоплотными и обладают высокой каталитической активностью по отношению к реакциям гетерогенной рекомбинации атомов и ионов скоростных высокоэнтальпийных потоков [127–130]. Поэтому эффект от применения УВТК в качестве компонентов жаростойких матриц композиционных материалов на основе углерода неоднозначен и требует дальнейших исследований, направленных на грамотный выбор химического и фазового состава композиций, обеспечивающих получение защитных оксидных пленок с повышенной стойкостью к окислению и абляции и одновременно обладающих низкими давлениями насыщенных паров и каталитичностью. Тем не менее сравнительные данные показывают, что УВТК на основе соединений гафния обладают лучшим сопротивлением окислению, чем композиции на базе соединений циркония, что определяет повышенный интерес к первым.

Представленные результаты, безусловно, демонстрируют существенное повышение жаростойкости и рабочих температур композиционных материалов на основе углерода посредством ингибирования их матриц. Однако достигнутые к настоящему времени параметры работоспособности материалов в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнтальпийными потоками кислородсодержащих газов уступают уровню, необходимому для теплозащитных систем перспективных изделий ракетно-космической техники. Поэтому модифицирование матриц композитов необходимо рассматривать в совокупности с нанесением защитных покрытий на поверхности УУКМ/УККМ, контактирующие с агрессивными средами.

1.6. Достижения и перспективы в области разработки защитных покрытий для композиционных материалов на основе углерода. Традиционная модель жаростойких покрытий строится на использовании в их структуре стеклофазы или неокисленных компонентов, способных к стеклообразованию в процессе эксплуатации [9, 62, 63, 131–136]. В условиях статической газовой среды или низких характеристик конвективных потоков окислительного газа стеклофаза капсулирует УУКМ/УККМ и залечивает микродефекты, образующиеся в процессе эксплуатации, обеспечивая работоспособность композиции вплоть до исчерпания номинального запаса стеклофазы или неокисленных компонентов.

В скоростных высокоэнтальпийных потоках кислородсодержащих газов усиливаются локальная газовая коррозия и избирательное окисление отдельных компонентов покрытий, имеет место более интенсивное развитие микрорельефа по-

верхности в виде шероховатостей, коррозионно-эрозионных питтингов, каверн, что в свою очередь увеличивает турбулентность газа в приграничных областях и эрозионное разрушение покрытий. Интенсивные процессы диссоциации и ионизации молекул газа приводят к резкому увеличению их окислительной способности, а соответственно, и к значительному росту тепловых эффектов химических реакций окисления. Значительный вклад в химическую составляющую аэродинамического нагрева вносит также каталитическая активность покрытий, характеризующая эффективность прохождения экзотермических реакций гетерогенной рекомбинации атомов и ионов потока на активных центрах поверхности. Рост температур приводит к испарению и уносу оксидных пленок, срывным деградациям покрытий с переходом в режим интенсивной сублимации УУКМ/УККМ. Особенно остро проблемы наблюдаются в зонах образования и интерференции поверхностей разрыва (ударных волн, скачков уплотнений) газового потока: на кромках оперения и воздухозаборников, носовых обтекателях, аэродинамических рулях и других элементах планера высокоскоростных летательных аппаратов и их двигательных установок. В этих условиях температурный предел защитного действия традиционных покрытий, как правило, не превышает $1700–1750^\circ\text{C}$ [9, 136, 137]. Повышение функциональных и эксплуатационных характеристик жаростойких покрытий, а вместе с этим и расширение температурно-временных интервалов работоспособности материалов на основе углерода является приоритетной задачей.

Особое внимание в настоящее время уделяется разработке составов и способов получения жаростойких покрытий, в качестве компонентов которых выступают либо УВТК на основе сверхтугоплавких боридов, карбидов и нитридов переходных металлов IV группы (ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , ZrN , HfN и др.) с добавками SiC и/или силицидов ($MoSi_2$, $TaSi_2$, WSi_2 , $ZrSi_2$, $TiSi_2$ и др.), либо тугоплавкие оксиды (HfO_2 , ZrO_2), либо более сложные синтетические композиции на основе оксидной керамики [11, 12, 126, 138, 139].

Обычно в качестве внутреннего слоя в многослойной системе покрытий выбирается карбид кремния SiC, обладающий высокой жаростойкостью и химической совместимостью, а также близким коэффициентом температурного расширения с композитами на основе углерода. Эти качества позволяют SiC эффективно выполнять барьерно-компенсационные функции [11, 138, 140]. Так, в работе [141] на поверхности УУКМ получено многослойное покрытие на основе HfC, внутренний слой которого представлен SiC. Защитные свойства покрытия обеспечиваются совместной работой слоев, в том числе внешнего слоя на основе тугоплавкого эрозионностойкого HfO_2 , формирующегося при окислении HfC. Кроме того, интенсивность тепло-

обмена снижается за счет вдува газообразных продуктов окисления (CO , CO_2 , SiO) в пограничный слой. Однако, поскольку HfO_2 характеризуется высокой степенью каталитичности [130], защитные свойства такого покрытия могут снижаться в связи с дополнительным разогревом поверхности в результате процессов гетерогенной рекомбинации атомов и ионов газового потока. Поэтому для улучшения эффективности защитного действия предложены трехслойные покрытия $\text{SiC}/\text{HfC}/\text{SiC}$ [142] и $\text{SiC}/\text{ZrC}/\text{SiC}$ [143], обладающие лучшим сопротивлением абляции и повышенной газоплотностью.

В общем случае наружный слой многослойных покрытий должен включать либо оксиды тугоплавких металлов, либо оксидообразующие соединения типа боридов, карбидов и силицидов, либо чистые металлы, способные при окислении образовывать газоплотные пленки на поверхности. Известны покрытия MoSi_2/SiC [144], TaC/SiC [145], ZrC/SiC [146], $\text{HfC}-\text{SiC}/\text{SiC}$ [147], $\text{HfC}-\text{HfO}_2/\text{SiC}$ [148], $\text{HfC}-\text{ZrC}-\text{SiC}/\text{SiC}$ [149], $\text{HfC}-\text{TaC}-\text{SiC}/\text{SiC}$ [150], $\text{ZrC}-\text{SiC}-\text{TiC}/\text{SiC}$ [151], $\text{ZrC}-\text{MoSi}_2/\text{ZrC}-\text{SiC}$ [152], $\text{HfB}_2-\text{SiC}-\text{MoSi}_2/\text{SiC}$ [153] и $\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{WB}(\text{WSi}_2, \text{W})/\text{SiC}$ [154], обладающие высокой стойкостью к абляции, определяемой слоистой структурой покрытий, выступающей в качестве теплового барьера и ингибитора диффузии кислорода к материалам на основе углерода.

Для стабилизации оксидов ZrO_2 и HfO_2 в тетрагональной или кубической модификациях в интервале температур от комнатной до предполагаемой рабочей могут быть введены соединения редкоземельных элементов, чаще всего лантана. Так, LaB_6 [155, 156], La_2O_3 [157] и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [158] используются в качестве модификаторов покрытий для УУКМ/УККМ, повышающих сопротивляемость тепловому воздействию в процессе абляции. Образование вторичной фазы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора в результате взаимодействия La_2O_3 с ZrO_2 повышает газоплотность покрытий, так как $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ обладает пониженной (по сравнению с ZrO_2) ионной проводимостью кислорода. Также данный оксид является более легкоплавким в сравнении с ZrO_2 (температуры плавления $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и ZrO_2 составляют 2300 и 2668°C соответственно), что облегчает спекание оксидной пленки, способствуя закрытию сквозных пор, через которые кислород диффундирует к подложке.

Наибольшие перспективы представляют многокомпонентные оксидные пленки, формирующиеся при взаимодействии покрытий сложного состава с кислородом. Например, покрытие $\text{HfC}-\text{ZrC}-\text{SiC}/\text{SiC}$, исследованное в [149], проявляет защитные свойства за счет формирования на поверхности гетерогенного оксидного слоя, представленного фазами SiO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , HfSiO_4 и ZrSiO_4 . Ортосиликаты гафния и циркония име-

ют структуру типа шеелита [159], которая характеризуется высокой плотностью упаковки атомов в кристаллической решетке, что приводит к снижению диффузии кислорода. К тому же данные фазы предотвращают распространение трещин за счет эффекта пиннинга [160, 161]. С увеличением продолжительности процесса абляции содержание кремния постепенно уменьшается и структура покрытия становится слоистой за счет фазовых переходов ZrO_2 и HfO_2 . Аналогичный защитный механизм характерен для системы $\text{HfC}-\text{TaC}-\text{SiC}/\text{SiC}$ [150], на поверхности которой в ходе абляции происходит формирование оксидов HfO_2 , HfSiO_4 и $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ с высокими температурами плавления.

Несмотря на то что испарение оксидов, формируемых при окислении тугоплавких карбидов при высокой температуре, происходит в меньшей степени благодаря отсутствию бора, считается, что дибориды обладают лучшим сопротивлением окислению и абляции по сравнению с карбидами переходных металлов [11, 138]. Более того, хотя температуры плавления тугоплавких карбидов существенно выше, чем диборидов, благодаря более высоким значениям теплопроводности боридокарбидные слои считаются более перспективными для создания жаростойких покрытий на УУКМ/УККМ, что обусловлено образованием на поверхности боросиликатного стекла, препятствующего диффузии кислорода в объем материала, и тугоплавких оксидов, обладающих низким давлением насыщенного пара. При повышении рабочих температур свыше 1750–1800°C происходит испарение с поверхности стекла и образование пористой структуры на основе тугоплавких оксидов, что приводит к возникновению градиента температуры по толщине покрытий и, как следствие, к уменьшению скорости окисления внутренних слоев и снижению давления насыщенных паров стеклофазы.

Исследования по улучшению устойчивости к абляции привели к созданию многофазных боридокарбидных покрытий с различными модификаторами: $\text{ZrC}-\text{LaB}_6/\text{SiC}$ [162], $\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{ZrC}/\text{SiC}$ [163], $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{ZrB}_2/\text{SiC}$ [164], $\text{TaB}_2-\text{SiC}-\text{Si}/\text{SiC}$ [165], $\text{ZrB}_2-\text{CrSi}_2-\text{Si}/\text{SiC}$ [166], $\text{TaB}_2-\text{TaSi}_2-\text{SiC}-\text{Si}/\text{TaC}-\text{SiC}$ [167], $\text{ZrC}-\text{SiC}/\text{ZrC}-\text{LaB}_6/\text{ZrC}/\text{SiC}$ [168], $\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{Si}/\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [169]. Например, покрытие $\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{Si}/\text{SiC}-\text{B}$ [170] обеспечивает защитные свойства, образуя на поверхности гетерогенный слой на основе боросиликатного стекла и ZrO_2 , который эффективно защищает УУКМ от абляции благодаря испарению B_2O_3 , что обеспечивает снижение температуры поверхности за счет поглощения большого количества тепла.

Сравнение жаростойких и абляционных свойств покрытий широкого номенклатурного перечня представлено в обзорных работах [9, 11, 18, 133,

138, 139, 171, 172]. Повышение требований к перспективным теплозащитным системам аэрокосмического назначения требует создания новых покрытий, более эффективных, чем известные технические решения.

Перспективными представляются следующие три концепции для возможного моно- или комплексного применения при построении архитектуры сверхвысокотемпературных жаростойких покрытий для УУКМ/УККМ.

1. Увеличение степени гетерогенности стеклофазы в оксидной пленке. Известно, что боросиликатные стекла, содержащие оксиды переходных металлов IV–VI групп, обладают сильной тенденцией к разделению фаз (несмешиваемостью). Увеличение степени гетерогенности способствует росту температур ликвидус и вязкости стеклофазы, что в свою очередь приводит к снижению скорости диффузии кислорода (согласно соотношению Стокса–Эйнштейна) и снижению давления насыщенных паров [123]. Например, в работе [173] для защиты УККМ от окисления и эрозионного уноса в скоростных потоках воздушной плазмы предложено сложнолегированное покрытие в системе Si–TiSi₂–MoSi₂–TiB₂–CaSi₂. Показано, что работоспособность покрытия обеспечивается структурно-фазовым состоянием основного слоя и формированием на его поверхности гетерогенной оксидной пленки, представленной боросиликатным стеклом с ликвационными неоднородностями по титану и кальцию и армирующими микроиглами TiO₂ в форме рутила. Экспериментально подтверждено снижение уровня давления насыщенных паров в системе “оксидная пленка–покрытие” при увеличении степени гетерогенности наружного слоя. В работах [174–176] сообщается, что добавление оксидов, таких как B₂O₃, способствует растворению HfO₂ в SiO₂. Растворенный HfO₂ при охлаждении может выделяться в виде наноразмерных включений, причем увеличение количества B₂O₃ в расплаве SiO₂–B₂O₃ повышает растворимость HfO₂ в конечном расплаве HfO₂–SiO₂–B₂O₃. Похожие наноразмерные выделения ZrO₂ наблюдались в оксидном слое SiO₂ при высокотемпературном окислении керамик ZrB₂–MoSi₂ [177] и ZrB₂–SiC [178]. В работах [179, 180] отмечено, что допирование TiO₂ цирконием приводило к образованию аморфного твердого раствора состава Ti_{x-1}Zr_xO₂ и замедлению перехода TiO₂ из аморфного состояния в кристаллическое (анатаз и рутил) при нагреве. Однако следует принимать во внимание, что каталитическая активность гетерогенных силикатных систем выше, чем у аналогичных гомогенных.

2. Использование в составе покрытий высокоэнтروпийных соединений. В качестве материалов для реализации этой концепции применяются твердые растворы боридов [181–183], карбидов [184–187], силицидов [188], нитридов [189, 190] или карбоборидов [191], в металлической подрешетке которых содержится, по меньшей мере, два

(чаще четыре и более) различных элемента – переходных металла IV–VI групп и редкоземельных элемента. При окислении этих соединений образуются высокоэнтропийные тугоплавкие оксиды и оксикарбидные и/или оксинитридные фазы. Увеличение энтропии смешения приводит к снижению свободной энергии системы (энергии Гиббса), что в свою очередь приводит к повышению термодинамической стабильности фаз (по сравнению с бинарными соединениями в системах Me–X, где X = B, C, N, O). Оксикарбиды/оксинитриды выполняют роль эффективного барьера для диффузии кислорода. Коэффициент диффузии кислорода в этих фазах существенно снижается по сравнению с простыми оксидами [184, 191–195]. Например, в исследовании [191] получено покрытие Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}, представляющее собой твердый раствор замещения с низким содержанием бора и демонстрирующее сопротивление абляции вплоть до 3000°C. Формируемый при высоких температурах на поверхности сложный оксид Zr_{0.80}Ti_{0.20}O₂ характеризуется плотной каркасной структурой, способностью самовосстановления за счет снижения вязкости ZrO₂ при легировании титаном и низкой проницаемостью кислорода. Кроме того, пониженное содержание бора в Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} по сравнению с ZrB₂ приводит к снижению массовых потерь и уменьшению количества пор и трещин, возникающих при испарении B₂O₃.

3. Использование в составе покрытий веществ с низкой скоростью рецессии в кислородсодержащих потоках. Наиболее ярким примером такого вещества является иридий, имеющий высокую температуру плавления и низкую проницаемость как по кислороду, так и по углероду. Механизм низкой скорости рецессии заключается в том, что при окислении иридия образуются оксиды IrO₂ и/или IrO₃ с невысокой термодинамической стабильностью, которые, по сути, сами диссоциируют с образованием металлического иридия. Поэтому иридий относят к перспективным высокоэффективным диффузионным барьерам с низкой скоростью исчезновения. Причем его можно рассматривать как самостоятельный материал/слой, так и материал в составе УВТК (при смешении с компонентами УВТК) [196–198]. Однако иридий имеет ряд серьезных недостатков: высокие плотность, стоимость, каталитичность, а также низкую степень черноты и отсутствие химической связи с углеродом (низкая адгезия).

Представленные технические решения и перспективные разработки в области поверхностной защиты композитов на основе углерода должны использоваться в комплексе с модифицированием матриц с целью повышения общей эффективности и надежности создаваемых материалов для систем тепловой защиты.

2. НЕКОТОРЫЕ ЭФФЕКТЫ И ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧ ТЕПЛОПЕРЕНОСА ДЛЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При моделировании пассивных систем тепловой защиты элементов конструкций, подверженных воздействию высокоэнтальпийных потоков окружающих газообразных сред, в основу положена связанная задача теплообмена между потоком и твердым телом на смачиваемой поверхности. Необходимым условием адекватного математического описания процесса функционирования системы тепловой защиты является применение связанной формулировки задачи газовой динамики и теплопроводности. Действительно, как отмечено в монографии Формалева В.Ф. и Колесника С.А. [199], "...при постановке и решении уравнений вязкой газодинамики необходимо задание тепловых потоков или температур в качестве граничных условий на границе газ–твердое тело, которые можно получить из решения задачи теплопереноса во всем теле, а не только на границе, ... в свою очередь, задачу теории теплопроводности в теле можно решить, если на границе тела известны температура или тепловые потоки, которые определяются из решения задачи теплогазодинамики. Возникает замкнутый круг: без определения тепловых потоков от газодинамического вязкого течения к телу, в котором в качестве краевого условия на границе тела должна быть задана температура, невозможно решить задачу теплопроводности в теле с определением, в том числе, и температуры границы тела". Численное решение связанной задачи теплопроводности и теплогазодинамики существенно сложнее по сравнению с решением в несвязанной постановке задачи газодинамики при заданных тепловых краевых условиях и задачи теплопроводности в теле; "сложность заключается в разработке алгоритмов сопряжения задач теплогазодинамики и теплопроводности на границе газ–твердое тело, используя граничные условия IV рода – непрерывность тепловых потоков и температур, так как для выполнения этих условий необходимо полностью решить задачи теплогазодинамики и теплопроводности при неизвестной температуре границы сопряжения" [199].

Как указано в монографии [200] Формалева В.Ф., "...особенностью сопряженного теплопереноса является невозможность поставить и решить задачу теплогазодинамики без решения задачи теории теплопроводности в теле". Проектирование пассивных систем тепловой защиты, представляющих собой существенно неоднородные, нередко анизотропные слоистые структуры на поверхностях твердых тел, претерпевающие фазовые переходы, со свойствами, в полной мере зависящими от температуры, приводит к усложнению модели теплопереноса, даже если она опирается на классический закон Фурье. В частности, анизотропные свойства теплопроводящей среды мо-

гут вызывать отклонение потока тепла от нормали к смачиваемой поверхности тела. Зависимость коэффициентов теплопроводности от температуры при некоторых условиях может приводить к локализации возмущений температуры, волновому характеру теплопереноса, различному тепловому сопротивлению среды при распространении теплового потока в прямом и обратном направлениях и т.д. Некоторые эффекты, с одной стороны, значительно усложняют решение задачи (включая и численное), с другой – могут оказывать существенное влияние на функционирование системы тепловой защиты, как снижая, так и при определенных условиях повышая ее эффективность. Многие эффекты на текущий момент недостаточно изучены; учет их влияния требует обстоятельного теоретического анализа и обширных экспериментальных исследований. В то же время постановка эксперимента сама по себе нуждается в предварительном теоретическом изучении. Следует заметить, что для исследования реакции системы защиты на тепловой удар, а также описания распространения трещин скорее всего необходимы модели, описывающие распространение тепловых возмущений с конечными скоростями, т.е. отход от классического закона Фурье. В любом случае постановка задачи теплопереноса при проектировании тепловой защиты требует обоснованного выбора математических моделей.

2.1. Явление асимметричного теплопереноса. Явление, именуемое в англоязычной литературе "thermal rectification", заключается в асимметрии тепловых потоков в теле при "прямом" и "обратном" перепадах температур на его противоположных границах [201, 202]. В одномерном случае прямой поток тепла q_+ определяется из решения задачи теплопроводности при краевых условиях

$$T|_{x=x_0} = T_0, \quad T|_{x=x_1} = T_1,$$

обратный поток q_- – при краевых условиях

$$T|_{x=x_0} = T_1, \quad T|_{x=x_1} = T_0, \quad T_0 > T_1.$$

Коэффициент ректификации определяется соотношением $\varepsilon = q_+/q_-$ либо разностью эффективных теплопроводностей при прямом и обратном направлениях переноса тепла [201, 203]:

$$\varepsilon = \frac{\kappa_+ - \kappa_-}{\kappa_+ + \kappa_-} \in [0, 1].$$

Как показано в ряде работ, явление асимметричного переноса тепла не противоречит началам термодинамики. Авторами работ [204, 205] изучалась возможность непротиворечивого существования асимметрии теплопроводности системы на базе теории фононных транзисторов.

Одно из первых наблюдений данного явления было опубликовано в работе [206]. На данном явлении базируется концепция "теплового полупроводника" [207–209], экспериментальное подтверждение работоспособности которой было

получено в работе [209]. Асимметричный теплоперенос в оксиде кобальта обнаружен авторами работы [210], а в системе $\text{Si}_c\text{Ge}_{1-c}$ с объемной долей кремния c – авторами [211]. В [212] особо указывается на то, что свойство асимметричного теплопереноса присуще бинарным сплавам с коэффициентом теплопроводности, зависящим от стехиометрической переменной c . Авторами [211] использована приближенная зависимость коэффициента теплопроводности в виде

$$\kappa(c) \approx A \exp(Bc^2 + Dc) + E \exp(Fc^2 + Gc)$$

с материальными функциями $A(T)$, $B(T)$, $D(T)$, $E(T)$, $F(T)$, $G(T)$, зависящими от температуры. Теоретическое исследование асимметрии теплопереноса проведено в работе [213] на базе модели [214] применительно к продольному и радиальному потокам в цилиндрических образцах. В работе [215] исследовано распространение низкочастотных тепловых волн в $\text{Si}_c\text{Ge}_{1-c}$. Показано, что в данном материале для некоторых зависимостей стехиометрической переменной $c(x)$ от координаты x вследствие немонотонности функции $\kappa[T, c(x)]$ низкочастотные тепловые волны распространяться не могут. Авторы отмечают, что наибольшая асимметрия тепловых потоков наблюдается в диапазонах $c \in [0, 0.1]$ и $c \in [0.9, 1]$ вплоть до полного запирания тепловых волн в одном из направлений, причем в данных областях линейное приближение коэффициента теплопроводности приводит к вполне приемлемому результату. Исследование опирается на закон теплопроводности Фурье, однако в [211] указано на необходимость перехода к более сложным моделям теплопроводности, учитывающим волновой характер теплопереноса.

Первые объяснения механизма асимметричного переноса связаны с задачей о контакте двух тел с шероховатыми поверхностями [216, 217]. В работе [217] изучен эффект периодической шероховатости поверхности контакта без трения двух соприкасающихся тел. Однако впоследствии обнаружено существенное влияние низкоразмерной структуры на проявления асимметрии теплопереноса [218], а также влияние напряженно-деформированного состояния пакета слоев как минимум двух материалов с различной теплопроводностью [208]. Суммарный эффект свойств границы раздела структурных составляющих и напряженно-деформированного состояния на макроуровне исследован в работе [219] методом конечных элементов на базе классического закона Фурье. Другой причиной, порождающей нарушение симметрии теплопереноса, является зависимость коэффициента теплопроводности от температуры [220]. Авторами данной работы построены решения для плоских, цилиндрических и сферических тел двухслойной структуры при линейно зависящем от температуры коэффици-

енте теплопроводности $\kappa_1(T) = \kappa_0(1 + \alpha T)$ одного из слоев и постоянной теплопроводности второго слоя κ_2 . Было отмечено, что наибольший теоретически возможный коэффициент асимметрии в цилиндрическом теле составляет 1.618. Данные результаты соответствуют выводам [221, 222], показавшим, что достаточным условием асимметрии теплопереноса является одновременная зависимость коэффициента теплопроводности от координат и температуры, причем функция $\kappa[T(x), x]$ не должна допускать мультипликативного разложения в виде $\kappa_1(T)\kappa_2(x)$. Иными словами, функционально-градиентные материалы с температурозависимым коэффициентом теплопроводности в принципе обладают способностью к асимметричному переносу тепла. Другие оценки максимального коэффициента асимметрии получены в [223].

Отдельный класс работ посвящен исследованию асимметричного теплопереноса в наноразмерных объектах. Так, в [224] изучен перенос тепла в наноразмерных конусах [225] и показано, что асимметрия переноса порождается в том числе геометрической асимметрией. Коэффициент асимметрии теплопереноса ϵ растет с увеличением угла раствора конуса до 90° , затем начинает снижаться. Влияние асимметрии формы проводника тепла на нарушение симметрии переноса изучено также в работе [226].

Теоретическое обоснование эффекта [203] было получено на базе неравновесной модели переноса [227]. В работе [228] рассмотрена модельная задача о теплопроводности одномерной цепочки. Схожие модели использованы в работах [229–231]. Теоретическая модель решетки с градиентом массы предложена в [232]. В [233] на базе уравнения Больцмана построено аналитическое решение задачи об асимметричном переносе тепла в кремниевом кольце и показано, что в полностью диффузионном и в полностью баллистическом режимах асимметрии не существует, однако она проявляется в смешанном режиме; теплопроводность является функцией координат и температуры, не допускающей мультипликативного разделения.

Метод молекулярной динамики использован в работе [234] для исследования материала с внутренней структурой, порождаемой системой дефектов. Была обнаружена существенная зависимость теплопроводности от плотности распределения дефектов в объеме материала. Теплоперенос в нанопористом и сплошном кремнии изучен в работах [235, 236], и получена приближенная зависимость коэффициента асимметрии от пористости, среднего размера поры, интервала температур и размеров образца. В [237] подобное явление обнаружено на низшем масштабном уровне; описаны эффект снижения на два порядка теплопроводности графена при наличии нанопористой структуры и существенная

зависимость теплопроводности от плотности пор. Следует отметить, что в цитируемых работах плотность пор и дефектов стационарна и не зависит от температуры. Метод молекулярной динамики применен также авторами работы [224] и [238] для исследования асимметричного теплопереноса в графене при температурах до 650 К.

Численное решение задачи для функционально-градиентного материала с линейным и квадратичным распределением объемных долей структурных составляющих – никеля и углеродных нанотрубок, а также пакета от двух до пяти слоев при их идеальном контакте было построено в работе [239] методом конечных элементов для случая теплового удара по одной поверхности пакета и внезапного охлаждения противоположной поверхности. Было, в частности, выявлено, что наиболее существенную роль при формировании асимметрии теплопереноса играет объемная доля углеродных нанотрубок, в то время как влияние количества слоев пакета не столь заметно. В [240] на базе численного решения показано, что теплопроводность реальных систем существенно отличается от идеально чистых материалов вследствие эффектов рассеяния фононов.

Авторы обзора [201] указывают на перспективную возможность применения эффекта асимметрии при создании различных систем охлаждения. Следует заметить, что данный эффект при высоких температурах изучен недостаточно, однако возможность его влияния на теплоперенос в твердых телах при высокоинтенсивном нагреве в присутствии высокодисперсной структуры с развитой системой границ раздела при зависимости коэффициента теплопроводности от температуры и координат, которая в теплозащитных системах, как правило, имеет место, в перспективе должна вводиться в рассмотрение.

2.2. Эффекты конечной скорости теплового потока и волновые явления теплопереноса. Зависимость компонентов тензора теплопроводности κ_{ij} от температуры T , проявляющаяся во многих теплозащитных материалах [200], усложняет характер переноса тепла. Развитие моделей теплопереноса, более сложных по сравнению с классическим законом теплопроводности Фурье

$$q_i(M, t) = -\kappa \frac{\partial T(M, t)}{\partial x^i}, \quad (1)$$

где q_i – тепловой поток в точке $M \in V$ тела $V \subseteq \mathbb{R}^3$, T – абсолютная температура, было ориентировано в первую очередь на устранение эффекта мгновенного распространения тепла, свойственного уравнению теплопереноса, вытекающему из (1) и имеющему параболический тип:

$$c_p \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = \kappa \Delta T(M, t). \quad (2)$$

Первое замечание было сделано, по-видимому, в работе Дж. Максвелла [241], однако Дж.

Максвелл предположил, что инерционными эффектами можно пренебречь, так как “...скорость проводимости (тепла) быстро установится”¹. Позднее В. Нернст допустил возможность “инерционного эффекта” при распространении тепла [242]. Л. Онзагер счел, что противоречие закона (1) принципу макроскопической обратимости в термодинамике пренебрежимо, если закон Фурье рассматривается как первое приближение, не учитывающее время, необходимое для ускорения теплового потока [243]. Учет конечности скорости распространения тепла в теории теплопроводности был связан с эффектом “второго звука” в гелии [244–248]. Существование “второго звука” в кристаллических телах и волнового распространения тепла, соответствующего волнам сжатия фононного газа, было предложено в [249]. Учет конечности скорости распространения тепла приводит к замене закона Фурье (1) уравнением

$$\tau \frac{\partial q_i(M, t)}{\partial t} + q_i(M, t) = -\kappa \nabla_i T(M, t) - \tau \kappa_1 \frac{\partial}{\partial t} \nabla_i T(M, t), \quad (3)$$

где κ_1 – эффективная теплопроводность, $\kappa = \kappa_1 + \kappa_2$ – полная теплопроводность [250]. Частным случаем уравнения Джеффри (3) является закон теплопроводности Каттанео [251]

$$\tau \frac{\partial q_i(M, t)}{\partial t} + q_i(M, t) = -\kappa \nabla_i T(M, t). \quad (4)$$

Данное уравнение следует, в частности, из кинетической теории [241, 252, 253]. При $\tau = 0$ из уравнения (4) следует закон Фурье (1). Наиболее простая форма закона (1) предложена в работах [254, 255].

Следствием закона теплопроводности в форме (3) является телеграфное дифференциальное уравнение в частных производных, имеющее гиперболический тип:

$$\frac{\partial^2 T(M, t)}{\partial t^2} + \frac{\partial T(M, t)}{\tau \partial t} = c_T^2 \Delta T(M, t). \quad (5)$$

При $\tau \rightarrow 0$ из (5) следует классическое уравнение теплопроводности (2), описывающее диффузионный процесс распространения тепла, и справедливое по истечению некоторого малого времени установления теплового потока [256]. Уравнение (5), описывающее распространение тепловых волн со скоростью c_T и в то же время допускающее установление решения за счет ненулевого коэффициента τ^{-1} при первой производной, было предложено, в частности, в [248]. Величина τ , имеющая смысл времени релаксации теплового потока, была введена как определяющая постоянная модели в работе [247]. Телеграфное уравнение (5) также следует из теории случайного блуж-

¹ “...may be neglected, as the rate of conduction will rapidly establish itself”.

дания [257]; в работе [258] телеграфное уравнение получено на базе обобщения термодинамики Онзагера, а в [259–262] – на основе уравнения Больцмана; обзор работ, опирающихся на уравнение Больцмана, приведен в [263].

Решение уравнения Каттанео для теплового потока в форме (4) имеет вид

$$q_i = -\frac{\kappa}{\tau} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau}\right) \nabla_i T(M, s) ds \quad (6)$$

и отражает зависимость потока тепла q_i от истории изменения градиента температуры $\nabla_i T$ во времени, описываемую интегральным оператором типа свертки с экспоненциальным ядром, и является частным случаем интегрального преобразования в форме [264]

$$q_i = -\int_{-\infty}^t Q(t-s) \nabla_i T(M, s) ds. \quad (7)$$

По аналогии с линейной вязкоупругостью на ядро $Q(s)$ накладываются следующие ограничения [250, 265]:

$$Q: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}_+ \cup \{0\}, \quad \lim_{s \rightarrow \infty} Q(s) = 0, \\ \forall s \in \mathbb{R} \quad \frac{\partial Q}{\partial s} \leq 0.$$

В работе [264] величина $Q(0) < \infty$ определяется как “мгновенный модуль” или “тепловая жесткость” среды. Предельным случаем (7) является приводящее к закону Фурье (1) преобразование с ядром $Q(s) = \kappa \delta(s)$, где $\delta(s)$ – функция Дирака $\int_0^{0+} \delta(s) ds = 1$. В [266] ядро введено в виде $Q(s) = \tilde{Q}(s) + \kappa \delta(s)$. Так как коэффициент теплопроводности κ , соответствующий закону Фурье (1), вычисляется при установившейся температуре, он может быть определен на базе (7) так [250]:

$$\kappa = \int_{-\infty}^t Q(t-s) ds = \int_0^{\infty} Q(s) ds. \quad (8)$$

Авторы обзора [250] указывают, что возможность удовлетворительной аппроксимации ядра $Q(s)$ строго в экспоненциальной форме (6) с единственным параметром релаксации τ , соответствующей закону Каттанео–Вернотта [251, 254, 255, 267, 268], для реального материала маловероятна. В работе [250] предложено ядро $Q(s)$ в форме Джеффри с двумя определяющими константами κ_1 и κ_2 :

$$Q(s) = \kappa_1 \delta(s) + \frac{\kappa_2}{\tau} \exp\left(-\frac{s}{\tau}\right).$$

Данное определение приводит к интегральному соотношению для потока тепла q_i :

$$q_i(M, t) = -\kappa_1 \nabla_i T(M, s) - \frac{\kappa_2}{\tau} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau}\right) \times \\ \times \nabla_i T(M, s) ds, \quad (9)$$

где в явном виде выделен коэффициент теплопроводности Фурье κ_1 при установившемся тепловом потоке $q_i = -(\kappa_1 + \kappa_2) \nabla_i T$, откуда следует определение тепловой жесткости κ_2 в форме (8).

Определение теплового потока соотношением (9) приводит к уравнению теплопроводности следующего вида [250]:

$$\frac{\partial^2 T(M, t)}{\partial t^2} + \frac{\partial T(M, t)}{\tau \partial t} = c_T^2 \Delta T(M, t) + \\ + k_1 \frac{\partial}{\partial t} \Delta T(M, t), \quad c_T^2 = \frac{\kappa}{c_p \tau}, \quad k_1 = \frac{\kappa_1}{c_p}, \quad (10)$$

в предельном случае совпадающему с телеграфным уравнением (5). Уравнение (10) описывает распространение тепла с конечной скоростью c_T со сглаживанием фронтов возмущений; прифронтная область имеет характерный размер $\sqrt{\kappa_1 x / \kappa}$. При $\kappa_1 = 0$ разрыв температуры распространяется с постоянной скоростью и затухающей амплитудой $T(c_T t, t) = \exp(-t/2\tau)$ [250, 269].

При $k_1 = \tau c_T^2$ (10) приводится к диффузионному уравнению относительно новой неизвестной $\Phi(M, t)$:

$$\frac{\partial \Phi(M, t)}{\partial t} = k_1 \Delta \Phi(M, t), \quad \Phi(M, t) = \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} + \\ + c_T^2 k_1^{-1} T(M, t).$$

Таким образом, концепция [250, 265] описания теплопереноса с конечной скоростью распространения тепловых возмущений основывается на аналогии с теорией вязкоупругих сред и рассматривает в качестве основы интегральное соотношение (7), определяющее зависимость потока тепла q_i от градиента температуры $\nabla_i T$. В этом случае соотношения теории Каттанео–Вернотта (4) представляют собой частный случай более сложной модели с несколькими определяющими постоянными.

Модель, предложенная в работе [264], также основана на методах термодинамики и механики сплошных сред [250]. Задача поставлена в функциональном пространстве $L_h^2[0, \infty)$ [270]; определена свободная энергия системы. В результате поток тепла описывается интегральным соотношением (7), причем из неравенства Шварца следует невозможность введения функции Дирака в качестве ядра. Линеаризованная запись внутренней энергии системы и потока тепла имеет следующий вид:

$$U(M, t) = c_p T(M, t) + \int_0^\infty F(s) T(M, t - s) ds + b,$$

$$q_i(M, t) = - \int_0^\infty Q(s) \nabla_i T(M, t - s) ds,$$

где $F(0)$ и $Q(0)$ – ограниченные функции. Уравнение теплопроводности представлено как

$$c_p \frac{\partial^2 T(M, t)}{\partial t^2} + F(0) \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} + \int_0^\infty F'(s) \frac{\partial T(M, t - s)}{\partial t} ds = Q(0) \Delta T(M, t) + \int_0^\infty Q'(s) \Delta T(M, t - s) ds$$

и описывает распространение возмущений температуры с конечной скоростью $c_T = \sqrt{Q(0)/c_p}$.

В частном случае экспоненциальных ядер интегральных операторов в форме

$$Q(s) = Q(0) \exp\left(-\frac{s}{\tau_1}\right), \quad F(s) = F(0) \exp\left(-\frac{s}{\tau_2}\right)$$

выражение теплового потока близко к закону Каттанео–Вернотта (4)

$$q_i(M, t) + \tau \frac{\partial q_i(M, t)}{\partial t} = -\tau Q(0) \Delta T(M, t).$$

Выбор иных функциональных пространств приводит к различным моделям теплопереноса (см., например, [271]). С другой стороны, в работе [266] постулируется зависимость потока тепла от текущей величины градиента температуры и истории теплового состояния, определенной в пространстве L_h^2 ; в этом случае эффективная теплопроводность κ_1 вводится в рассмотрение явно, однако не удается построить соотношение для теплового потока на базе функционала свободной энергии [250].

Ненулевая величина эффективной теплопроводности κ_1 обеспечивает мгновенную реакцию теплопроводящей среды в удаленных точках на локальное возмущение поля температуры. При малых значениях κ_1 волновой перенос тепла преобладает над диффузионным [250].

Аналогия между тепловыми и нелинейными электромагнитными волнами обсуждается в работе [272]. Подробные обзоры ранних результатов, достигнутых в области описания переноса тепла с конечной скоростью и теории тепловых волн, приведены в [250, 273, 274].

Существует и другой класс моделей переноса тепла, в частном случае приводящий к закону Каттанео–Вернотта (4). Волновой характер распространения возмущения аналогичен решениям параболического уравнения со смещением аргумента в его правой части на величину $\tau_r > 0$:

$$c_p \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = \kappa \Delta T(M, t - \tau_r). \quad (11)$$

Уравнение (11) соответствует определению потока тепла q_i , запаздывающего относительно градиента температуры на некоторое время τ_r , в форме Фурье (1):

$$q_i(M, t + \tau_r) = -\kappa \nabla_i T(M, t).$$

Представление компонентов $q_i(M, t + \tau_r)$ рядом Тейлора в окрестности момента времени t

$$q_i(M, t + \tau_r) = q_i(M, t) + \tau_r \frac{\partial q_i(M, t)}{\partial t} + \dots + \frac{\tau_r^n}{n!} \frac{\partial^n q_i(M, t)}{\partial t^n} + o(t^n + 1) \quad (12)$$

при удержании нулевой и первой степеней t_r приводит к определению потока тепла q_i в момент времени t законом (4), при этом τ_r имеет смысл времени релаксации теплового потока, определяемого на ферми-поверхности соотношением [275]

$$\tau_r = 2^{\frac{4}{3}} \frac{1}{\Lambda} \frac{T_D}{T_1} E_0 \sqrt[3]{E^3}, \quad \Lambda = \frac{3\pi^2 P^2}{MkT_D} \sqrt{\frac{m_3}{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi\Delta}}, \quad (13)$$

где E_0 – энергия Ферми электронов при 0 К, T_D – дебаевская температура, m – эффективная масса электрона, M – атомная масса, k – постоянная Больцмана, Δ – усредненный объем ячейки [276, 277].

При удержании в частичной сумме ряда (12) членов с нулевой и первой степенями τ_r уравнению (11) соответствует его регуляризация [278] телеграфным уравнением гиперболического типа

$$c_p \left(\tau_r \frac{\partial^2 T(M, t)}{\partial t^2} + \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} \right) = \kappa \Delta T(M, t). \quad (14)$$

В силу малости времени релаксации (13), являющегося коэффициентом при старшей производной и составляющего величину порядка 10^{-10} – 10^{-12} [275], уравнение (14) является сингулярно возмущенным [279–283], причем классическая составляющая теплового потока, пропорциональная градиенту температуры, порождает демпфирующий член уравнения (14).

Модели переноса тепла, учитывающие сдвиг аргумента (12, 11) или вводящие в рассмотрение уравнение вида (5) или (14), описывают распространение тепла с конечной скоростью [250, 273, 274, 284], что соответствует гипотезе Максвелла [241] или предположениям Каттанео [251, 267] и Вернотта [254, 255, 268]. В то же время анализ моделей теплопереноса с конечной скоростью показал, что предположение об эквивалентности моделей, описываемых уравнениями (11) и (5), не является в достаточной степени обоснованным.

К конечной скорости распространения возмущений температуры приводят не только перечисленные выше модели теплопереноса. Как показано, в частности, в работе [285], решения квазилиней-

ного уравнения переноса тепла параболического типа, имеющего общий вид

$$c_p \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = g^{ij} \nabla_i \{ \kappa [T(M, t)] \nabla_j T(M, t) \},$$

описывают распространение температуры $T(M, t)$ по некоторой области $V \in \mathbb{R}^3$ с начальной температурой 0 К (см. также [286]). Так, в одномерном случае при $\kappa = aT^n$, $n > 0$ существует волна температуры $T = \Theta(x - vt)$, удовлетворяющая условию [273, 287]:

$$c_p \frac{d\Theta}{dx} = \frac{d}{dx} \left(a\Theta^n \frac{d\Theta}{dx} \right), \quad (15)$$

при $c_p \neq c_p(\Theta)$, $\Theta|_{x=x_f} = 0$ уравнение (15) интегрируемо; в окрестности фронта $x = x_f$

$$\Theta = \sqrt[n]{\frac{nc_p}{a} |x_f - x|}.$$

Для мгновенного плоского источника тепла координата и скорость фронта определяются как

$$\begin{aligned} x_f &\sim (aQ^n)^{\frac{1}{n+1}} t^{\frac{1}{n+2}}, \quad v \sim \frac{dx_f}{dt} \sim \frac{x_f}{t} \sim \\ &\sim (aQ^n)^{\frac{1}{n+1}} t^{\frac{1}{n+2}-1}, \quad Q = \int_{-\infty}^{\infty} T dx = \text{const}. \end{aligned}$$

В частном случае $n = 1$ скорость $v \sim t^{1/3}$ затухает как $1/t^{2/3}$.

Автомодельные решения задачи теплопроводности при анизотропных свойствах среды, коэффициент теплопроводности которой является ковариантным тензором второго ранга κ^{ij} , изучены также в работах [200, 288–299].

Модели переноса тепла с конечной скоростью используются при анализе переходных процессов при распространении трещин в теплонагруженных функционально-градиентных материалах [300–305], моделировании нестационарного теплопереноса в тонких пленках [306, 307] и толстостенных функционально-градиентных телах [308].

3. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ АНАЛИЗА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Практическая важность создания эффективных систем тепловой защиты, работающих в условиях одновременного действия экстремально высоких механических нагрузок, тепловых полей и агрессивных сред, стимулирует развитие теоретических и экспериментальных исследований как в направлении разработки достоверной оценки напряженно-деформированного состояния и его эволюции в процессе высокотемпературной эксплуатации, так и в направлении разработки методов определения характеристик

механических и теплофизических свойств структурно-неоднородных материалов.

Поскольку решение задачи теплогазодинамики в сопряженной с теплопроводностью постановке дает возможность получить поле температур в исследуемой области, очевидным является решение односвязной задачи температурного напряженно-деформированного состояния (НДС). В этом случае температура выступает в роли нагрузки, а свойства материала принимаются зависящими от температуры. Решение же полностью связной задачи сопряжено с двумя основными трудностями:

- значительное усложнение постановки задачи и, соответственно, методов решения;
- сложность получения экспериментальных зависимостей упругих и теплофизических характеристик материалов от температуры и учета их возможной эволюции в результате структурных изменений в процессе эксплуатации, в том числе от механических воздействий.

Это подтверждается малым количеством работ, посвященных данному вопросу, даже при рассмотрении квазиоднородных по структуре материалов. В случае структурно-неоднородных материалов, в том числе УУКМ/УККМ с гетерофазными матрицами и многослойными защитными покрытиями, практическая реализация задачи оценки НДС весьма затруднена с математической и вычислительной точек зрения.

3.1. Исследование НДС структурно-неоднородных материалов с привлечением вычислительного эксперимента. Современные направления исследований в области моделирования термомеханических задач для КМ можно разделить на три разномасштабные группы:

- микромасштаб – исследование взаимодействий компонентов КМ на границе раздела матрица–наполнитель;
- мезомасштаб – исследование на уровне взаимодействия ячеек периодичности и представительных объемов;
- макромасштаб – исследование на уровне целой конструкции, чаще всего с заменой реальной структуры материала на сплошную среду с эффективными характеристиками, полученными различными методами.

Для исследования НДС изделий из УУКМ/УККМ в большинстве случаев применяется метод конечного элемента (МКЭ) с использованием различных упрощений: уменьшения геометрической размерности задачи (приведение трехмерного случая к плоской задаче или задаче теории оболочек) и упрощения модели композиционного материала (приведение к однородному анизотропному или ортотропному материалу на основе одного из вариантов описанных ниже методов осреднения свойств материала).

На сегодняшний день альтернативы методу конечных элементов при решении прикладных

задач со сложной геометрией области не существует; методы конечных разностей и вариационно-разностные методы, имея ряд преимуществ с точки зрения вычислительного процесса, существенно уступают МКЭ в универсальности.

В работе [309] рассматриваются УУКМ из высокопрочных углеродных нитей и углеродной матрицы, созданной методом осаждения из газовой фазы. Исследуется концентрация напряжений в окрестностях стыка деталей из УУКМ друг с другом либо с другими материалами. В частности, исследуется НДС слоистой углерод-углеродной пластины при нагружении растягивающей силой через металлическую втулку или при температурном воздействии, рассматривается контакт между втулкой и пластиной с отслоением и проскальзыванием. УУКМ описывается моделью упругого ортотропного материала. Решена также задача о контакте тел с существенно отличающимися свойствами. В [310] методом конечных элементов решается задача о действии на ортогонально-армированный 3Д-УУКМ комбинированной силовой и температурной нагрузки, при этом используются экспериментальные зависимости модулей упругости, коэффициента линейного температурного расширения и пределов прочности от температуры.

Авторами работы [311] расчетно-экспериментальным методом, основанном на конечно-элементной модели, исследовано влияние глубины надреза на прочность УУКМ при одноосном статическом растяжении. Оценка прочности надрезанных образцов выполнена для мономерных слоев, конгломерата жгутов и собственно материала. Показано хорошее соответствие расчетных и экспериментальных результатов.

В [312] для УУКМ с различной пространственной структурой армирования решены нестационарные и квазистатические задачи теплопроводности и термомеханики, причем полученные поля макронапряжений и макродеформаций использованы для последующего вычисления напряжений с учетом структуры неоднородного материала.

В работе [313] в рамках геометрически нелинейной модели бесконечного кусочно-однородного упругого тела с изолированным криволинейным одномерным включением разработан метод определения НДС однонаправленных композитов с локально-искривленными волокнами без учета их взаимодействия. Исследовано влияние геометрической нелинейности на распределение самоуравновешенных нормальных и касательных напряжений, действующих на поверхности раздела и возникающих из-за локальной кривизны волокна.

В [314] рассмотрены проблемы построения критериев прочности ортогонально армированных УУКМ при плоском напряженном состоянии. Предложены два критерия прочности для тел вращения и проведена их апробация на коль-

цевых образцах, нагруженных внутренним давлением. В исследовании [315] предложена структурно-феноменологическая модель УУКМ, описывающая процессы деформирования, повреждаемости и образования технологических напряжений, учитывающая процессы термодеструкции полимерного связующего, тепломассоперенос в материале и фильтрацию газообразных продуктов разложения и распространения жидкого связующего по порам композита. В работе [33] предлагается метод прогнозирующего расчета прочности УУКМ при учете изменения свойств его структуры в случае действия высоких температур. Показано, что внутри материала происходит локальная концентрация напряжений вблизи полых дефектов, связанных со структурой углеродных тканей и их расположением в композиции, а также с тепловыми и силовыми режимами технологического процесса пиролиза при формировании композиций.

В предположении об идеальной адгезии между волокном и матрицей с помощью феноменологического критерия предельности удельной энергии формоизменения в пространстве средних по соответствующим компонентам тензоров напряжений в работе [316] построены контуры прочности для УУКМ с трехмерной и четырехмерной структурой армирования и предложена модель композита, эквивалентная макроскопически изотропному материалу.

В [317] предложены обобщение решения задачи о пространственном распределении напряжений в матрице вокруг отдельных неоднородностей композита со стохастической структурой армирования при одноосном растяжении для сложного макроскопического напряженного состояния среды и оценка локальной прочности композита с мягкой матрицей и стохастической структурой армирования с помощью градиентного подхода.

Кроме традиционного подхода на базе модели однородного анизотропного или ортотропного материалов с эффективными константами для изучения НДС не всего изделия в целом, а отдельной его подобласти, отличающейся большими напряжениями и деформациями, часто применяется метод подмоделирования [318, 319]. Суть его состоит в решении двух задач: получения глобального НДС всего изделия с выделением подобласти и переносом на нее нагрузок из макромоделей и оценки НДС в этой подобласти. В работе [319] описано решение задачи об интенсивности напряжений в окрестности трещин в некоторых конструкциях из УУКМ. Показано, что для вычисления точного значения коэффициента интенсивности напряжений необходимо моделировать фактическое расположение трещины и ее ориентацию, при этом аналитическое решение задачи теории упругости для неоднородной среды построить не представляется возможным. В то же

время применение конечно-элементного моделирования дает возможность решить данную задачу.

Так, в статье [320] описывается моделирование термоупругого поведения КМ с использованием метода “структурного генома”, который сводится к нахождению представительного объема КМ, получению его эффективных характеристик с последующей заменой в полной модели структуры на блочную схему. Такой подход позволяет получить значения макронапряжений в изделии с достаточно высокой точностью, что подтверждается в [321, 322]. Большое число современных работ, связанных с микроструктурой композитов, посвящено внедрению в состав матрицы и наполнителя углеродных нанотрубок для изменения свойств исходного материала. В [323] проводится многоуровневое конечно-элементное моделирование внедрения углеродных нанотрубок в интерфазный слой между углеродным волокном и матрицей с целью прогнозирования механических характеристик конечного КМ. Моделирование разбито на масштабы: одну нанотрубку, их массив в составе интерфазы, углеродное волокно с модифицированной интерфазой и КМ в сборе. Аналогичным методом пользовались авторы работ [324–326].

Другим актуальным направлением математического моделирования КМ является применение методов топологической оптимизации для проектирования структуры материалов, обладающих требуемыми характеристиками при заданных свойствах исходных компонентов. Использование двух компонентов с принципиально различными свойствами (высокий модуль упругости и низкая теплопроводность первого, низкий модуль упругости при высокой теплопроводности второго) дают возможность построить и решить задачу нахождения оптимальной микроструктуры с необходимыми термомеханическими характеристиками [327]. Схожим способом удалось спроектировать макроструктуру КМ для конических оболочек в работе [328].

В настоящее время наиболее сложным является вопрос моделирования взаимодействия компонентов КМ в области зон контакта, в частности, рациональное задание свойств границы раздела сред – интерфазы. В основе этого вопроса лежат два различных метода расчета многослойных тонкостенных конструкций [329]. Первый метод основан на применении гипотез (Кирхгофа–Лява, Тимошенко С.П. и др.) к пакету в целом, подразумевается тем самым жесткое сцепление слоев. При этом свойства пакета по толщине осредняются каким-либо методом и задача решается в рамках однослойной конструкции [23, 330–332]. Второй метод основан на применении гипотез к каждому слою в отдельности, что позволяет создавать более подробные модели. Система разрешающих уравнений в данном случае делит-

ся на две группы: разрешающие уравнения для каждого отдельного слоя и группа уравнений связи слоев между собой [333–335]. Развитие этих методов привело к возможности перейти от тонкостенных конструкций к общей постановке задачи взаимодействия компонентов в КМ. Подходы к решению данной задачи варьируются от задания простейших математических функций перехода от свойств наполнителя к свойствам матрицы до моделирования интерфазы с помощью методов молекулярной динамики. В работе [336] производилось моделирование модифицированного углепластика наночастицами оксида алюминия. Для задания интерфазного слоя использовался метод атомной деформации, позволивший получить хорошее уточнение для конечно-элементной модели не только с точки зрения упругих характеристик, но и градиентов жесткости по толщине. Аналогичный метод используется в работе [337] для исследования текстолитов. Ключевой особенностью здесь является анализ взаимного проникновения компонентов материала на молекулярном уровне. Также стоит отметить работы [338–340], посвященные данной тематике. С другой стороны, в [341, 342] для задач деформирования многослойной балки используется метод “контактного слоя”: взаимодействие слоев осуществляется с помощью контактного слоя, в котором происходит межмолекулярное взаимодействие матрицы и наполнителя. Такой подход позволяет решать задачи определения концентрации касательных напряжений, возникающих на границах между слоями и в угловых точках.

В работах [343, 344] развивается аналитико-численный метод для решения краевых задач теории упругости и теплопроводности в структурно-неоднородных областях с включениями сферической и цилиндрической форм. Рассматриваются градиентные модели теории упругости и теплопроводности, которые как предельный случай содержат классические уравнения. Развиваемый метод касается решения задачи на ячейке периодичности, возникающей в процедуре асимптотического усреднения краевых задач с периодическими коэффициентами. Метод основан на разбиении исходной области на более простые подобласти-блоки и на представлении решения в каждом из блоков в виде обобщенных рядов Тейлора или Лорана по фундаментальным системам функций, удовлетворяющих уравнению Гельмгольца или Пуассона. Преимуществом метода является возможность посчитать эффективные характеристики и локальные поля напряжений и температур с высокой степенью точности.

Анализ показывает, что подавляющее большинство современных работ, посвященных моделированию поведения композиционных материалов на микроуровне, связано не с разработкой новых теоретических подходов и методов, а с по-

пыткой создания максимально подробной конечно-элементной модели расчетной области и проведения параметрического анализа с целью достижения наилучшей работоспособности материалов. К наиболее значимым исследованиям этой направленности относятся [345–348].

3.2. Методы определения эффективных упругих постоянных композиционных материалов. Обычно в рамках прикладных задач механики деформируемого твердого тела УУКМ с пространственной структурой армирования моделируется однородным упругим ортотропным материалом [309]. Для осуществления подобного перехода применяются специальные методы определения эффективных упругих констант, рассматриваемые ниже.

Первые определения эффективных модулей упругости (или постоянных податливости) неоднородных материалов были предложены в [349] и [350] на базе правила смесей. В дальнейшем метод осреднения был применен для определения макроскопических свойств поликристаллов в работе [351] на основе решения стохастической задачи теории упругости. В более поздних работах метод [351] был распространен на общий случай неоднородной среды с неупорядоченной структурой [352–355] и другими авторами, в частности, [356].

Дальнейшим развитием метода осреднения на основе правила смесей является вариационный метод осреднения свойств неоднородной среды. Первоначально вариационные оценки (оценки осредненных констант “по энергии”) были применены в работах [357, 358], позднее в [359–361]. Следует отметить, что вариационный подход, предложенный перечисленными и некоторыми другими авторами, ориентирован главным образом на оценки верхних и нижних границ области значений упругих констант, для уточнения которых был разработан ряд упрощенных моделей неоднородной среды с микроструктурой. Так, в работах [353, 359] была введена простая модель, пренебрегающая многими эффектами взаимодействия между элементами структуры, однако предоставляющая возможность получить простые аналитические выражения эффективных модулей упругости неоднородной среды.

Как указывает Соколкин Ю.В. в монографии [21], “... один из главных недостатков вариационных методов и теории случайных функций механики структурно-неоднородных сред заключается в том, что в рамках этих подходов, как правило, не удается рассматривать такие эффекты, как геометрическая форма элементов структуры и неоднородность полей деформирования в каждом из структурных элементов. Поэтому актуальными остаются работы, в которых объектом исследования являются среды с регулярной структурой”. В докладах [362, 363] были изложены основы метода осреднения дифференциальных уравнений с быстро осциллирующими коэффициентами. Ме-

тод, основанный на осреднении уравнений по Бахвалову, был применен к задачам механики композиционных материалов в [364] и впоследствии развит в работах [365–367] и ряде других.

В докладе [312] структурные напряжения в УУКМ с ортогональной структурой армирования при комбинированном механическом и высокотемпературном тепловом нагружении вычислены в нулевом приближении асимптотического метода осреднения, основанного на двухмасштабном разложении решения задачи в ряд по малому параметру. На базе результатов анализа решения задачи на ячейке периодичности обоснован метод вычисления эффективных характеристик УУКМ. В работе [368] приведен обзор итерационных методов оценки эффективного упругого модуля композиционного материала. Приведена обобщенная формулировка, учитывающая взаимодействие между частями композиции путем введения коэффициента концентрации напряжений. Различные варианты описанных методов изложены в монографиях [23, 352–355, 365, 369–393] и ряде других работ.

Так, например, в докладе [394] в рамках структурного подхода к моделированию композиционных материалов предложены модели и методы прогноза физических констант УУКМ. В частности, были получены оценки эффективных свойств пироуглеродной матрицы и прочности углеродных волокон в материалах с пространственной структурой армирования, а также методы расчета свойств материалов с учетом влияния технологических факторов и приведены результаты экспериментальных исследований. Одним из важнейших свойств пространственно-армированных УУКМ является стремление тензора упругих констант на макроскопическом уровне, т.е. в масштабе всего объема композиционного материала или изделия, к изотропному тензору при росте числа направлений армирования [375]. Для УУКМ со схемой армирования 5Д и более сложными схемами, как правило, малыми погрешностями приближения тензора упругих констант изотропным тензором допустимо пренебречь [375]. В то же время, как показано в [375, 394], для 4Д и более простых структур анизотропию свойств материала учитывать необходимо.

В исследовании [395] применяется сглаживающий интегральный оператор осреднения напряженно-деформированного состояния УУКМ с учетом конечных деформаций. Авторами получена традиционная форма записи макроскопических законов сохранения энергии и массы и уравнений движения, аналогичная формулировке задачи для однородных материалов. Рассмотрен пример вычисления макроскопических параметров для бесконечной матрицы с системой включений.

Микромеханический подход, помимо оценки усредненных свойств материала, позволяет по-

строить и некоторые оценки его прочности. Так, в [396] предложена микромеханическая модель УУКМ с хаотичной структурой армирования жгутами высокомодульных волокон, учитывающая характер связи между жгутом и матрицей материала. Показано, что нелинейный характер полученной диаграммы деформирования связан с проскальзыванием волокон внутри жгутов. На основе численного решения проведено исследование влияния различных структурных и технологических параметров на прочность композита.

Более сложный класс моделей композиционных материалов основан на рассмотрении композиции как неоднородной структуры с различным характером взаимодействия составляющих.

В работе [397] рассмотрен общий подход к моделированию материалов с явным учетом трехмерной внутренней структуры. Анализируются структуры мезоскопического масштаба и предлагается процедура формирования структур, сходных с экспериментально наблюдаемыми поликристаллическими и композиционными структурами по количественным и качественным характеристикам. Приведен пример растяжения поликристаллического алюминиевого образца и дан краткий анализ особенностей напряженно-деформированного состояния, реализующегося в трехмерной структуре на мезо- и макроуровнях.

В [398] предложена модель композиционного материала с однонаправленным армированием и трансверсально-изотропными структурными составляющими и вычислены эффективные константы композита. На основе данной модели возможно вычислить НДС всех структурных составляющих материала, основываясь на известных усредненных напряжениях и деформациях.

Автором работы [399] предложен метод оценки коэффициента теплового расширения, модулей упругости, коэффициентов Пуассона УУКМ на основе модели однонаправленного композита с известными свойствами матрицы и цилиндрических ортотропных волокон. Получены численные результаты для композитов с различными микроструктурами волокон и показана возможность определения напряжений в волокнах и на поверхности раздела волокно—матрица.

Отдельный класс методов расчетно-экспериментального определения эффективных упругих постоянных композиционного материала представляет собой метод виртуального поля, предложенный в [400] и основанный на оценке констант по функционалу энергии. Метод предназначен для определения всех модулей упругости КМ в плоскости на базе единственного эксперимента, проводимого на специальном образце с использованием одного из экспериментальных подходов, позволяющих определить поле тензора деформации на плоскости (например, метод муаровых полос). Возможности метода в данной работе проиллюстрированы на примере оценки упругих

постоянных ортотропного композиционного материала на образце в форме толстостенного полого цилиндра.

Развитие микромеханических методов оценки усредненных свойств композиционных материалов и МКЭ привело к возникновению нового класса методов построения модели эквивалентного однородного тела, основанных на вычислительном эксперименте в точной постановке задачи теории упругости для неоднородной структуры с известными физическими постоянными структурных составляющих. В работе [401] описано моделирование гетерогенных сред, в частности волокнистых или мелкодисперсных композитов, а также пористых материалов, построенное на гомогенизации микро- и макросвязей при условии периодичности микроструктуры и однородности макроскопического поля. Для решения поставленных задач вычисления микроскопических напряжений в условиях локальной гетерогенности и в отсутствие периодичности при неоднородном макроскопическом поле деформаций применен МКЭ.

В докладе [402] предложены метод проектирования УУКМ и элементов композиционных конструкций, подверженных действию интенсивных температурных и силовых нагрузок, а также алгоритм, позволяющий определить упругие постоянные и прочностные свойства материала по известным свойствам армирующих волокон и матрицы, и разработаны соответствующие программные модули. В [403] разработан экспериментально-теоретический метод расчета и неразрушающего контроля механических свойств композиционных материалов в составе изделий. Построена совместная модель конструкции и измерительной системы, регистрирующей деформации конструкции. Определяются значения приведенных характеристик конструкции, составляющие минимум суммарной оценке рассогласований расчетных и экспериментальных значений деформаций в точках расположения тензорезисторов или датчиков перемещений. Дан пример определения приведенных упругих постоянных оболочки из УУКМ.

В работе [318] предложен многомасштабный метод проектирования УУКМ, основанный на решении краевых задач на различных уровнях от микро- до макромасштаба методом конечных элементов и вычислительной процедуре осреднения для получения эффективных характеристик композита. Разработан алгоритм описания стохастической природы материала. В докладе [404] описан программный комплекс, позволяющий определить НДС анизотропной осесимметричной конструкции, подверженной термосиловому нагружению. Приведен ряд численных решений задач термоупругости для конструкций из пространственно-армированных ЛД-УУКМ с вычислением средних по объему коэффициентов

теплопроводности и удельной теплоемкости. Основанный на методе конечных элементов подход к определению эффективных упругих постоянных композиционного материала предложен в работах [405, 406]. Получены осредненные постоянные однонаправленного композиционного материала со стохастической структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены достижения отечественной и зарубежной науки в области разработки и повышения характеристик УУКМ и УККМ, а также в части теплообмена, теплопереноса и термочности применительно к задачам конструирования и расчета тепловой защиты. Модификация матриц и нанесение жаростойких покрытий на рабочие поверхности изделий являются высокоэффективными методами повышения антиокислительных свойств и устойчивости к эрозии и абляции композитов. Приведены сведения по рецептурам, механизмам работоспособности и разрушения наиболее востребованных в настоящее время технических решений. Показано, что перспективными материалами для использования и в качестве матриц УККМ, и в качестве компонентов жаростойких покрытий являются УВТК на основе сверхтугоплавких боридов, карбидов и нитридов переходных металлов IV группы (ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , ZrN , HfN) с добавками SiC и/или силицидов ($MoSi_2$, $TaSi_2$, WSi_2 , $ZrSi_2$, $TiSi_2$ и др.). Представлены многообещающие концепции для моно- и комплексного применения при построении архитектуры сверхвысокотемпературных покрытий, включающие увеличение степени гетерогенности стеклофазы в формируемых оксидных пленках, а также использование в составе покрытий высокоэнтропийных соединений и веществ с низкой скоростью рецессии в кислородсодержащих потоках. Классический закон теплопроводности Фурье в случае зависимости коэффициента теплопроводности от температуры приводит к возникновению решений волнового типа, сходных с решениями на базе телеграфного уравнения Каттанео–Вернотта. С другой стороны, закон Каттанео может рассматриваться как регуляризация закона переноса тепла в форме Фурье с запаздывающим аргументом. Количество существующих моделей переноса тепла с конечной скоростью на сегодняшний день весьма велико, что не позволяет провести их подробный анализ в рамках данного обзора.

Представляется необходимым отметить, что выбор модели переноса тепла в задачах о существенно неоднородных системах пассивной тепловой защиты требует обстоятельного анализа. Ситуация усложняется в том случае, когда свойства материала зависят не только от температуры, но и от пространственных координат, что приводит к возникновению эффекта асимметрии переноса тепла. Возможность использования данного

эффекта обсуждалась в некоторых зарубежных обзорных работах, однако на текущий момент асимметричный теплоперенос в функционально-градиентных материалах при высоких температурах все еще является малоизученным. Построению точных аналитических решений при нахождении НДС в КМ посвящено малое количество работ, которые в основном отражают решения простейших модельных задач. Актуальным направлением исследований является подход, базирующийся на использовании существующих методов расчета и оценки НДС для построения максимально подробных численных (чаще всего, конечно-элементных) моделей и проведения анализа решений на их основе. Выявлено большое количество подходов к вычислению эффективных характеристик КМ – от простейших, основанных на “правиле смеси”, до сложных многомасштабных моделей, учитывающих структуру КМ. При этом одним из наиболее острых и плохо освещенных вопросов является анализ зоны “интерфазы”. Отсутствие детально проработанных моделей выражается в применении в подавляющем большинстве работ, посвященных расчету НДС в КМ, модели “идеального контакта” между структурными составляющими КМ.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ по мероприятию “Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых” Президентской программы исследовательских проектов (соглашение № 19-79-10258 от 08.08.2019 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Y.Z., Yang J.L., Fang D.N. Research Progress on Thermal Protection Materials and Structures of Hypersonic Vehicles // Appl. Math. Mech. (Engl. Ed.). 2008. V. 29. № 1. P. 51.
2. Szirczak D., Smith H. A Review of Design Issues Specific to Hypersonic Flight Vehicles // Prog. Aeronaut. Sci. 2016. V. 84. P. 1.
3. Yin Hai Zhu et al. Review on Active Thermal Protection and Its Heat Transfer for Airbreathing Hypersonic Vehicles // Chinese J. Aeronaut. 2018. V. 31. № 10. P. 1929.
4. Dong Y. et al. Thermal Protection System and Thermal Management for Combined-cycle Engine: Review and Prospects // Energies. 2019. V. 12. № 240. P. 1.
5. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 560 с.
6. Шурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь: Тип. Пермск. гос. ун-та, 2009. 342 с.
7. Shabalin I.L. Ultra-high Temperature Materials I: Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals. Springer Netherlands, 2014. P. 794.
8. Scarponi C. Carbon–Carbon Composites in Aerospace Engineering // Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering / Eds. Sohel Rana, Raul Figueiro. Woodhead Publ., 2016. P. 385.
9. Astapov A.N., Terent'eva V.S. Review of Domestic Designs in the Field of Protecting Carbonaceous Materials Against Gas Corrosion and Erosion in

- High-speed Plasma Fluxes // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2016. V. 57. P. 157.
10. *Sufang Tang, Chenglong Hu.* Design, Preparation and Properties of Carbon Fiber Reinforced Ultra-High Temperature Ceramic Composites for Aerospace Applications: A Review // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 2. P. 117.
 11. *Jin X. et al.* Advances in Oxidation and Ablation Resistance of High and Ultra-High Temperature Ceramics Modified or Coated Carbon/Carbon Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 1. P. 1.
 12. *Kumar V., Kandasubramanian B.* Advances in Ablative Composites of Carbon Based Materials: A Review // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. Iss. 51. P. 22663.
 13. *Bouchez M., Beyer S., Schmidt S.* ПТАН-SOCAR Fuel-Cooled Composite Materials Structure: 2011 Status // 17th AIAA Int. Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conf. San Francisco, California, 2011.
 14. *Reimer T., Kuhn M., Gulhan A., Esser B., Sippel M., Forrest A.* Transpiration Cooling Tests of Porous CMC in Hypersonic Flow // 17th AIAA Int. Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conf. San Francisco, California, 2011.
 15. *Фялков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
 16. *Zhang S. et al.* Carbon Composites. V. 2. Springer Singapore, 2017. P. 531.
 17. *Sheehan J.E., Buesking K.W., Sullivan B.J.* Carbon-Carbon Composites // Annu. Rev. Mater. Sci. 1994. V. 24. P. 19.
 18. *Westwood M.E. et al.* Oxidation Protection for Carbon Fibre Composites // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 6. P. 1389.
 19. *Windhorst T., Blount G.* Carbon-Carbon Composites: A Summary of Recent Developments and Applications // Mater. Des. 1997. V. 18. № 1. P. 11.
 20. *Tatsuo Oku.* Carbon/Carbon Composites and Their Properties. Chapter 33 // Carbon Alloys / Eds. Yasuda et al. Oxford: Elsevier Science, 2003. P. 523.
 21. *Вильдеман В.Э., Соколкин Ю.В., Ташинов А.А.* Механика неупругого деформирования и разрушения композиционных материалов. М.: Физматлит, 1997. 287 с.
 22. *Aly-Hassan M.S. et al.* Comparison of 2D and 3D Carbon/Carbon Composites with Respect to Damage and Fracture Resistance // Carbon. 2003. V. 41. № 5. P. 1069.
 23. *Васильев В.В.* Механика конструкций из композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1988. С. 272.
 24. *Жигун И.Г., Поляков В.А.* Углерод-углеродные композиты, армированные по диагонали куба // 6-й Всес. съезд по теор. и прикл. механике. Ташкент, 1986. С. 277.
 25. *Малько Д.Б., Островский В.С.* Особенности пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов // Механика композиционных материалов и конструкций. 1997. Т. 3. № 4. С. 29.
 26. *Скоропанов А.С. и др.* Сжимаемость полуглеродных материалов // Механика композитных материалов. 1990. № 1. С. 13.
 27. *Соколкин Ю.В., Ташинов А.А., Вотинов А.М.* Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций. М.: Физматлит, 1996. С. 239.
 28. *Васильев В.В., Егорченков А.Н.* Определение упругих характеристик углерод-углеродных композитных материалов с радиально-спиральной схемой армирования // Механика композитных материалов. 1989. Т. 3. С. 547.
 29. *Прохоров В.Ю., Дьяконов А.Ю., Костогорова О.Я.* Поиск путей реализации прочности углеродных волокон в углерод-углеродных композиционных материалах // Надежность и качество: Тр. Междун. симп. Пенза, 2006. Т. 2. С. 82.
 30. *Manocha L.M., Warriar A., Manocha S.* High Thermal Conductivity Carbon/Carbon Composites // 5th Int. Conf. on High-Temperature Ceramic Matrix Composites. 2004. P. 217.
 31. *Zhang S., Li H., Sun J.* Исследование механических свойств двухмерных углерод-углеродных композитов, наполненных различными наполнителями. Xi'an jiaotong daxue xuebao // J. Xi'an Jiaotong Univ. 2001. V. 35. № 11. P. 1175.
 32. *Татарников О.В.* Проектирование, разработка технологических процессов и исследования углерод-углеродных композитов для теплонапряженных конструкций // Матер. 4-го Междун. симп. "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред". Ярополец, 1998. С. 62.
 33. *Алексюк М.М.* Метод прогнозирующего расчета прочности углерод-углеродных композиционных материалов при высоких температурах // Проблемы прочности. 1996. № 5. С. 77.
 34. *Jain P.K., Bahl O.P., Manocha L.M.* Effect of Carbon Fiber Type on the Mechanical Performance of Carbon/Carbon Composite // SAMPE Quart. 1992. V. 23. № 3. P. 43.
 35. *Tanabe Y., Yasuda E.* Shear Strength of C/C Composites and Their Fiber Surface-Treatment // Reports of the Research Laboratory of Engineering Materials. 1992. V. 17. P. 137.
 36. *Joo Hyeok-Jong.* Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites Filled with Graphite Powder // High Temp.—High Press. 1990. V. 22. № 6. P. 649.
 37. *Zaldivar R.J., Rellick G.S., Yang J.M.* Studies of Fiber Strength Utilization in Carbon-Carbon Composites // 20th Bienn. Conf. Carbon. Santa Barbara, Calif., 1991. P. 400.
 38. *Dariel M.S. et al.* Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composite Materials // Res. Lab. Annu. Rept. Israel Atom. Energy Comm. 1988. P. 93.
 39. *Yasuda E. et al.* Orientation Dependence of the Mechanical Properties of a Unidirectional Carbon/Carbon Composite with a Resin-Derived Char Matrix // High Temp.—High Press. 1990. V. 22. № 3. P. 329.
 40. *Орлов Л.Г. и др.* Структура и процесс разрушения двухкомпонентного углерод-углеродного КМ на основе дискретных углеродных волокон // Граница раздела, прочн. и разрушение композицион. 1989. С. 113.
 41. *Oh Seh-Min, Lee Jai-Young.* Effects of Matrix Structure on Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites // Carbon. 1988. V. 26. № 6. P. 769.
 42. *Kaluderovic B., Lausevic Z.* Hancike Osobine Kompozita Karbon-Karbon // Hem. Ind. 1989. V. 43. № 10. P. 367.

43. *Thomas C.R., Walker E.J.* Carbon-Carbon Composites // Mater. Aerosp. Proc. London, 1986. V. 1. P. 138.
44. *Goto K. et al.* Tensile Strength and Deformation of a Two-Dimensional Carbon-Carbon Composite at Elevated Temperatures // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. V. 12. P. 2129.
45. *Дзюба В.С., Оксюк С.В.* Исследование прочности углерод-углеродных композитных материалов в условиях температур 293–3300 К при высокоскоростном нагреве // Проблемы прочности. 2005. № 1. С. 136.
46. *Sato S. et al.* Tensile Properties and Fracture Toughnesses of Graphites and a C/C Composite at High Temperature // J. Jap. Soc. Strength and Fract. Mater. 1986. V. 3. P. 99.
47. *Gu Z., Qun Yao G., Weibo Z.* Nonlinear Bimodulus Model and Strength Criterion of 3D Carbon-Carbon Material // J. Compos. Mater. 1989. V. 23. № 10. P. 988.
48. *Неговский А.Н. и др.* Экспериментальное оборудование для оценки характеристик прочности углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур от 20 до 2200°C // Проблемы прочности. 1999. № 3. С. 130.
49. *Дзюба В.С., Высоцкий А.В., Зубик С.В.* Установка и методика для прочностных испытаний композиционных материалов при температурах до 3300 К // Проблемы прочности. 1994. № 9. С. 86.
50. *Rehmer B. et al.* Determination of Elastic Moduli of C/C-composite at Elevated Temperature up to 1900C // 5th Int. Conf. on High-Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-5). 2004. P. 575.
51. *Yasuda J., Noguchi Y., Hirokawa T., Tanamura T.* Static and Flexural Fatigue Strength of Carbon Fiber 3D Fabric Composites // Reinforc. Plast. 1988. V. 34. № 1. P. 10.
52. *Oku T., Ota S., Tada M.* Microhardness of Graphite and C/C Composite Materials // 20th Bienn. Conf. Carbon, Santa Barbara, Calif., 1991. P. 608.
53. *Kanari M. et al.* Nanoindentation Behavior of a Two-Dimensional Carbon-Carbon Composite for Nuclear Applications // Carbon. 1997. V. 35. № 10–11. P. 1429.
54. *Oku T. et al.* An Evaluation of Mechanical Properties of Carbon Materials by Hardness Test // Ibaraki daigaku kogakubu kenkyu hokoku. 1992. V. 40. P. 205.
55. *Kline R.A. et al.* Analysis of Carbon-Carbon Composites Using an Integrated NDE/Finite Element Approach // IEEE Ultrason. Symp. Montreal. 1989. V. 2. P. 1171.
56. *Юдин В.Е. и др.* Уголь-угольные композиты из полиимидных углепластиков и особенности их разрушения // Граница раздела, прочность и разрушение композиционных материалов. Л.: ФТИ, 1989. 156 с.
57. *Hosten B., Tittmann B.R., Abdel-Gawad M.* Elastic Anisotropy of Carbon-Carbon Composites During the Fabrication Processes // IEEE Ultrason. Symp. Williamsburg, 1986. P. 1061.
58. *Deom A. et al.* Imaging of the Interface between Fibres and Matrix in the Yarns of Three-Directional Carbon-Carbon Composites by a Photoacoustic Method // Mater. Sci. Eng. B. 1990. V. 5. № 2. P. 135.
59. *Zhao J., Din K., Wei J.* The Thermophysical and Thermal Shock Resistance Properties of Carbon-Carbon Composites // ICCM and ECCM: Proc. 6th Int. Conf. Compos. Mater. Combined 2nd Eur. Conf. Compos. Mater. London, 1987. V. 4. P. 394.
60. *Oliver W.C., Pharr G.M.* An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 1564.
61. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрорежимах, тонких приповерхностных телах и пленках (обзор) // ФТТ. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113.
62. *Молев Г.В., Мирзабекянц Н.С.* Пути повышения стойкости углеродных материалов к окислению на воздухе при повышенных температурах // Химия твердого топлива. 1998. Т. 1. С. 89.
63. *Astapov A.N.* Heat-Resistant Non-Fired Repair Coatings for Protection of Carbon-base Materials // Int. J. Nanomechanics Sci. Technol. 2014. V. 5. № 4. P. 267.
64. *Arai Y. et al.* Carbon Fiber Reinforced Ultra-High Temperature Ceramic Matrix Composites: A Review // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 12. P. 14481.
65. *Langlais F., Vignoles G.L.* 5.4 Chemical Vapor Infiltration Processing of Ceramic Matrix Composites. In: Comprehensive Composite Materials II / Eds. Beaumont P.W.R., Zweben C.H. Oxford: Elsevier, 2018. P. 86.
66. *Fahrenholtz W.G. et al.* Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 5. P. 1347.
67. *Naslain R. et al.* The CVI-Process: State of the Art and Perspective // Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II: Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Ltd. 2008. Pt. 37. P. 373.
68. *Xie C. et al.* Synthesis and Microstructure of Zirconium Diboride Formed from Polymeric Precursor Pyrolysis // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 3. P. 866.
69. *Suresh Kumar et al.* Fabrication of 2D C/C-SiC Composites using PIP Based Hybrid Process and Investigation of Mechanical Properties Degradation under Cyclic Heating // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 3. P. 3414.
70. *Günter Motz, Stephan Schmidt, Steffen Beyer.* The PIP-Process: Precursor Properties and Applications // Ceramic Matrix Composites. John Wiley & Sons, Ltd. 2008. Pt. 7. P. 165.
71. *Anish Paul, Jon Binner, Bala Vaidyanathan.* UHTC Composites for Hypersonic Applications // Ultra-High Temperature Ceramics. John Wiley & Sons, Ltd. 2014. Pt. 7. P. 144.
72. *Nannetti C.A. et al.* Manufacturing SiC-Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites by Improved CVI/Slurry Infiltration/Polymer Impregnation and Pyrolysis // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 7. P. 1205.
73. *Magnant J. et al.* Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composites Processed by a Hybrid Technique Based on Chemical Vapor Infiltration, Slurry Impregnation and Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 1. P. 181.
74. *Jian Yin et al.* Ablation Properties of C/C-SiC Composites Tested on an Arc Heater // Solid State Sci. 2011. V. 13. № 11. P. 2055.
75. *Xue-Tao Shen et al.* The Effect of Zirconium Carbide on Ablation of Carbon/Carbon Composites under an

- Oxyacetylene Flame // Corros. Sci. 2011. V. 53. № 1. P. 105.
76. Yunzhou Zhu et al. The Fabrication of 2D Cf/SiC Composite by a Modified PIP Process Using Active Al Powders as Active Filler // Mater. Charact. 2008. V. 59. № 7. P. 975.
 77. Lei Liu et al. Ablation in Different Heat Fluxes of C/C Composites Modified by ZrB₂-ZrC and ZrB₂-ZrC-SiC Particles // Corros. Sci. 2013. V. 74. P. 159.
 78. Lei Liu et al. Effect of SiC Location on the Ablation of C/C-SiC Composites in Two Heat Fluxes // J. Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31. № 4. P. 345.
 79. Jing Xie et al. Ablation Behavior and Mechanism of C/C-ZrC-SiC Composites under an Oxyacetylene Torch at 3000°C // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 4. P. 4171.
 80. Kezhi Li et al. Ablative and Mechanical Properties of C/C-ZrC Composites Prepared by Precursor Infiltration and Pyrolysis Process // J. Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31. № 1. P. 77.
 81. Chunlei Yan et al. Ablation Behavior and Mechanism of C/ZrC, C/ZrC-SiC and C/SiC Composites Fabricated by Polymer Infiltration and Pyrolysis Process // Corros. Sci. 2014. V. 86. P. 131.
 82. Li C. et al. Microstructure and Ablation Resistance of Carbon/Carbon Composites with a Zirconium Carbide Rich Surface Layer // Corros. Sci. 2014. V. 85. P. 160.
 83. Li Cuiyan et al. Ablation Resistance and Thermal Conductivity of Carbon/Carbon Composites Containing Hafnium Carbide // Corros. Sci. 2013. V. 75. P. 169.
 84. Li Shu-Ping et al. Effect of HfC on the Ablative and Mechanical Properties of C/C Composites // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 517. № 1. P. 61.
 85. Xue L. et al. Microstructure and Ablation Behavior of C/C-HfC Composites Prepared by Precursor Infiltration and Pyrolysis // Corros. Sci. 2015. V. 94. P. 165.
 86. Wang Y. et al. Reaction Kinetics and Ablation Properties of C/C-ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration // Ceram. Int. 2011. V. 37. № 4. P. 1277.
 87. Si'an Chen et al. Influence of Pyrocarbon Amount in C/C Preform on the Microstructure and Properties of C/ZrC Composites Prepared Via Reactive Melt Infiltration // Mater. Des. 2014. V. 58. P. 570.
 88. Zhu Y. et al. Fabrication of C_f/ZrC Composites by Infiltrating C_f/C Performs with Zr-Cu Alloys // Mater. Lett. 2013. V. 108. P. 204.
 89. Shen Xuetao et al. Microstructure and Ablation Properties of Zirconium Carbide Doped Carbon/Carbon Composites // Carbon 2010. V. 48. № 2. P. 344.
 90. Djugum R., Sharp K. The Fabrication and Performance of C/C Composites Impregnated with TaC Filler // Carbon. 2017. V. 115. P. 105.
 91. Li Ke-Zhi et al. Ablation Mechanism of Carbon/Carbon Composites Modified by HfC-SiC in Two Conditions Under Oxyacetylene Torch // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 1. P. 71.
 92. Chunlei Yan et al. Effects of SiC/HfC Ratios on the Ablation and Mechanical Properties of 3D C_f/HfC-SiC Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 6. P. 2343.
 93. Feng Bo et al. Effect of SiC/ZrC Ratio on the Mechanical and Ablation Properties of C/C-SiC-ZrC Composites // Corros. Sci. 2014. V. 82. P. 27.
 94. Ke-zhi Li et al. Effects of Porous C/C Density on the Densification Behavior and Ablation Property of C/C-ZrC-SiC Composites // Carbon. 2013. V. 57. P. 161.
 95. Qinggang Li et al. Microstructures and Mechanical Properties of 3D 4-Directional, Cf/ZrC-SiC Composites Using ZrC Precursor and Polycarbosilane // Mater. Sci. Eng. B. 2013. V. 178. № 18. P. 1186.
 96. Qinggang Li et al. Fabrication and Properties of 3-D C-f/SiC-ZrC Composites, Using ZrC Precursor and Polycarbosilane // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 4. P. 1216.
 97. Chunlei Yan et al. Fabrication and Properties of PIP 3D C_f/ZrC-SiC Composites // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 591. P. 105.
 98. Jun Li et al. Effect of ZrC-SiC Content on Microstructure and Ablation Properties of C/C Composites // T. Nonferr. Metal. Soc. 2016. V. 26. № 10. P. 2653.
 99. Jia Y. et al. Effect of ZrC Particle Size on the Ablation Resistance of C/C-ZrC-SiC Composites // Mater. Des. 2017. V. 129. P. 15.
 100. He-jun Li et al. Effect of Heat Flux on Ablation Behaviour and Mechanism of C/C-ZrB₂-SiC Composite under Oxyacetylene Torch Flame // Corros. Sci. 2013. V. 74. P. 265.
 101. Lei Liu et al. Effect of Surface Ablation Products on the Ablation Resistance of C/C-SiC Composites under Oxyacetylene Torch // Corros. Sci. 2013. V. 67. P. 60.
 102. Lei Liu et al. Influence of SiC Additive on the Ablation Behavior of C/C Composites Modified by ZrB₂-ZrC Particles under Oxyacetylene Torch // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 1. P. 541.
 103. Huang D. et al. Ablation Mechanism of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC Composite Fabricated by Polymer Infiltration and Pyrolysis with Preform of Cf/ZrB₂ // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 551.
 104. Qinggang Li et al. Fabrication and Properties of 3-D C_f/ZrB₂-ZrC-SiC Composites Via Polymer Infiltration and Pyrolysis // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 5. P. 5937.
 105. Xin Yang et al. Effects of Oxidizing Species on Ablation Behavior of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC Composites Prepared by Precursor Infiltration and Pyrolysis // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 16. P. 19195.
 106. Uhlmann Franziska et al. Preparation and Characterization of ZrB₂ and TaC Containing Cf/SiC Composites Via Polymer-Infiltration-Pyrolysis Process // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 5. P. 1955.
 107. Wang Y. et al. C/C-SiC-ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with Si_{0.87}Zr_{0.13} alloy // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 5. P. 4337.
 108. Zhaoqian Li et al. Microstructure and Ablation Behaviors of Integer Felt Reinforced C/C-SiC-ZrC Composites Prepared by a Two-Step Method // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 4. P. 3419.
 109. Zhaoqian Li et al. Microstructures and Ablation Properties of C/C-SiC-ZrC Composites Prepared Using C/C Skeletons with Various Densities // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 7. P. 8173.
 110. Zhaoqian Li et al. Effect of Reaction Melt Infiltration Temperature on the Ablation Properties of 2D C/C-SiC-ZrC Composites // Corros. Sci. 2012. V. 58. P. 12.

111. *Chang Y. et al.* Microstructure and Ablation Behaviors of a Novel Gradient C/C–ZrC–SiC Composite Fabricated by an Improved Reactive Melt Infiltration // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 15. P. 16906.
112. *Phylis M., Monteverde F., Sigalas I.* Self-Generating Oxidation Protective High-Temperature Glass-Ceramic Coatings for C_f/C–SiC–TiC–TaC UHTC Matrix Composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 10. P. 3227.
113. *Zeng Yi et al.* Ultra-High-Temperature Ablation Behavior of SiC–ZrC–TiC Modified Carbon/Carbon Composites Fabricated Via Reactive Melt Infiltration // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 3. P. 651.
114. *Cao L. et al.* Fabrication of Gradient C/C–SiC–MoSi₂ Composites with Enhanced Ablation Performance // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 10. P. 12289.
115. *Cao L. et al.* Ablation Properties of C_f/C–SiC–MoSi₂ Composites: Effects of Hydrothermal Penetration Temperature // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 703. P. 45.
116. *Paul A. et al.* UHTC–Carbon Fibre Composites: Preparation, Oxyacetylene Torch Testing and Characterisation // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. № 2. P. 423.
117. *Chen S. et al.* Preparation and Properties of Carbon Fiber Reinforced ZrC–ZrB₂ Based Composites Via Reactive Melt Infiltration // *Composites. Part B.* 2014. V. 60. P. 222.
118. *Астапов А.Н., Лифанов И.П. и др.* Апробирование материалов системы ZrSi₂–MoSi₂–ZrB₂ в шликерно-обжиговых технологиях объемной и поверхностной защиты углеродных композитов // *Матер. XXV Междун. симп. “Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред” им. А.Г. Горшкова. ООО “ТРП”, 2019. Т. 1. С. 16.*
119. *Corral E.L., Walker L.S.* Improved Ablation Resistance of C–C Composites using Zirconium Diboride and Boron Carbide // *J. Eur. Ceram. Soc. Spec. Iss.: Aerospace Materials for Extreme Environments.* 2010. T. 30. P. 2357.
120. *Jayaseelan D.D. et al.* Reactive Infiltration Processing (RIP) of Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) into Porous C/C Composite Tubes // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. № 3. P. 361.
121. *Yan Ch. et al.* Zirconium Carbide, Hafnium Carbide and their Ternary Carbide Nanoparticles by an in Situ Polymerization Route // *RSC Adv.* 2015. № 46. P. 36520.
122. *Kannan R., Rangaraj L.* Processing and Characterization of C_f/ZrB₂–SiC–ZrC Composites Produced at Moderate Pressure and Temperature // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 2. P. 2625.
123. *Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A.* Oxidation-Based Materials Selection for 2000°C + Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 19. P. 5887.
124. *Heuer A.H., Lou V.L.K.* Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. № 10. P. 2789.
125. *Fahrenholtz W.G.* The ZrB₂ Volatility Diagram // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 12. P. 3509.
126. *Shabalin I.L.* Ultra-High Temperature Materials II: Refractory Carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides). Springer Netherlands, 2019. P. 755.
127. *Balat-Pichelin M. et al.* Catalycity of Zirconia and of ZrB₂-Based Ultra-High Temperature Ceramics // 6th Europ. Symp. Aerothermodynamics for Space Vehicles. Versailles, France, 2009. V. 659 SP.
128. *Balat-Pichelin M., Passarelli M., Vesel A.* Recombination of Atomic Oxygen on Sintered Zirconia at High Temperature in Non-Equilibrium Air Plasma // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 123. № 1. P. 40.
129. *Vaganov A.V. et al.* Methodology of Investigation of Ultra High Temperature Ceramics Thermochemical Stability and Catalycity // *AIP Conf. Proc. American Institute of Physics Inc.*, 2016. V. 1770.
130. *Kablov E.N. et al.* Investigation of the Oxidative Resistance of High-Temperature Coating on a SiC Material under Exposure to High-Enthalpy Flow // *High Temp.* 2017. V. 55. № 6. P. 873.
131. *Аппен А.А.* Температурустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1976. 296 с.
132. *Сазонова М.В., Баньковская И.Б. и др.* Жаростойкие защитные покрытия для углеродных материалов // *Неорг. материалы.* 1995. V. 31. № 8. С. 1072.
133. *Ban'kovskaya I.B., Kolovertnov D.V.* Development of Works on Creating Coatings to Protect Carbon Materials at High Temperatures (a Review of the Works Performed at Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences) // *Glass Phys. Chem.* 2017. V. 43. № 2. P. 125.
134. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al.* Comparative Investigation of Structure, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of Mo–Si–B and Mo–Al–Si–B Coatings // *Corros. Sci.* 2017. V. 123. P. 319.
135. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Potanin A.Y.* Structure, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of MoSi₂, MoSiB, and MoSiB/SiBC Coatings // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. V. 59. № 6. P. 698.
136. *Terentieva V.S., Astapov A.N.* Conceptual Protection Model for Especially Heat-Proof Materials in Hypersonic Oxidizing Gas Flows // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. V. 59. № 6. P. 709.
137. *Astapov A.N., Rabinskiy L.N.* Investigation of Destruction Mechanisms for Heat-Resistant Coatings in Hypersonic Flows of Air Plasma // *Solid State Phenomena.* 2017. V. 269. P. 14.
138. *Yurishcheva A.A. et al.* High Temperature Coatings for Oxidation and Erosion Protection of Heat-Resistant Carbonaceous Materials in High-Speed Flows // *Key Eng. Mater.* 2018. V. 771. P. 103.
139. *Lifanov I.P., Yurishcheva A.A., Astapov A.N.* High-Temperature Protective Coatings on Carbon Composites // *Russ. Eng. Res.* 2019. V. 39. № 9. P. 804.
140. *Huang J.-F. et al.* Influence of the Preparation Temperature on the Phase, Microstructure and Anti-Oxidation Property of a SiC Coating for C/C Composites // *Carbon.* 2004. V. 42. № 8. P. 1517.
141. *Wang Y.J. et al.* Ablative Property of HfC-Based Multilayer Coating for C/C Composites under Oxy-Acetylene Torch // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 10. P. 4760.
142. *Wang Y. et al.* SiC/HfC/SiC Ablation Resistant Coating for Carbon/Carbon Composites // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 206. P. 3883.

143. Liu Q. et al. The Oxidation Behavior of SiC–ZrC–SiC-Coated C/SiC Minicomposites at Ultrahigh Temperatures // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. P. 3990.
144. Wu H. et al. MoSi₂-Based Oxidation Protective Coatings for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites Prepared by Supersonic Plasma Spraying // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 15. P. 3267.
145. Wang Y.-J. et al. Ablation Behaviour of a TaC Coating on SiC Coated C/C Composites at Different Temperatures // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 1. P. 359.
146. Wu H. et al. Microstructures and Ablation Resistance of ZrC Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites Prepared by Supersonic Plasma Spraying // J. Therm. Spray Technol. 2011. V. 20. P. 1286.
147. Yang Y. et al. Ablation Resistance of HfC–SiC Coating Prepared by Supersonic Atmospheric Plasma Spraying for SiC-Coated C/C Composites // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 4. P. 4768.
148. Yang Y. et al. HfC–ZrC–SiC Multiphase Protective Coating for SiC-Coated C/C Composites Prepared by Supersonic Atmospheric Plasma Spraying // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 1. Pt. B. P. 1495.
149. Yang Y. et al. Ablation Mechanism of HfC–HfO₂ Protective Coating for SiC-Coated C/C Composites in an Oxyacetylene Torch Environment // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 10. P. 1195.
150. Yang Y. et al. Ablation-Resistant Composite Coating of HfC–TaC–SiC for C/C Composites Deposited by Supersonic Atmospheric Plasma Spraying // J. Ceram. Sci. Technol. 2015. V. 7. № 4. P. 379.
151. Pan X. et al. Long Time Ablation Behaviors of Designed ZrC–SiC–TiC Ternary Coatings for Environments above 2000°C // Corros. Sci. 2020. V. 170. P. 108645.
152. Tao Liu et al. Ablation Resistance of ZrC–MoSi₂/ZrC–SiC Double-Layered Coating in a Plasma Flame // Corros. Sci. 2018. V. 145. P. 239.
153. Wang P. et al. HfB₂–SiC–MoSi₂ Oxidation Resistance Coating Fabricated Through in-situ Synthesis for SiC Coated C/C Composites // J. Alloys Compd. 2017. V. 722. P. 69.
154. Pan X. et al. Effect of Tungsten-Containing Additives (WB/WSi₂/W) on Ablation Behavior of ZrB₂–SiC Coating // Corros. Sci. 2020. V. 168. P. 108560.
155. Jia Yujun. et al. Ablation Behavior of Rare Earth La-Modified ZrC Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites under an Oxyacetylene Torch // Corros. Sci. 2016. V. 104. P. 61.
156. Jia Yujun et al. Effect of LaB₆ Content on the Gas Evolution and Structure of ZrC Coating for Carbon/Carbon Composites During Ablation // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 4. P. 3601.
157. Jia Yujun et al. Ablation Behavior of ZrC–La₂O₃ Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites under an Oxyacetylene Torch // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 12. P. 14236.
158. Wang Shengxue et al. Deposition of SiC/La₂Zr₂O₇ Multi-Component Coating on C/SiC Substrate by Combining Sol-Gel Process and Slurry // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 302. P. 383.
159. Astapov A.N. et al. Kinetics and Mechanism of High-Temperature Oxidation of the Heterophase ZrSi₂–MoSi₂–ZrB₂ Ceramics // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 5. P. 6392.
160. Wang L. et al. Supersonic Plasma Sprayed MoSi₂–ZrB₂ Antioxidation Coating for SiC–C/C Composites // Surf. Eng. 2016. V. 32. № 7. P. 508.
161. Kaiser A., Lobert M. u Telle R. Thermal Stability of Zircon (ZrSiO₄) // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 11. P. 2199.
162. Jia Yujun et al. Effect of LaB₆ Content on the Gas Evolution and Structure of ZrC Coating for Carbon/Carbon Composites During Ablation // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 4. P. 3601.
163. Zhang Yulei et al. SiC/ZrB₂–SiC–ZrC Multilayer Coating for Carbon/Carbon Composites Against Ablation // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 300. P. 1.
164. Yao X. et al. Oxidation and Mechanical Properties of SiC/SiC–MoSi₂–ZrB₂ Coating for Carbon/Carbon Composites // J. Mater. Sci. Technol. 2014. V. 30. № 2. P. 123.
165. Ren X. et al. TaB₂–SiC–Si Multiphase Oxidation Protective Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 15. P. 2953.
166. Feng T. et al. Oxidation and Ablation Resistance of the ZrB₂–CrSi₂–Si/SiC Coating for C/C Composites at High Temperature // J. Alloys Compd. 2016. V. 662. P. 302.
167. Ren X. et al. Oxidation Resistant Graded Multiphase Coating for Carbon/Carbon Composites // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 232. P. 821.
168. Jia Yujun et al. A ZrC–SiC/ZrC–LaB₆/ZrC Multilayer Ablation Resistance Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 309. P. 545.
169. Zou Binglin et al. Oxidation Protection of Carbon/Carbon Composites with a Plasma-Sprayed ZrB₂–SiC–Si/Yb₂SiO₅/LaMgAl₁₁O₁₉ Coating During Thermal Cycling // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 7. P. 2017.
170. Feng T. et al. Oxidation and Ablation Resistance of ZrB₂–SiC–Si/B-Modified SiC Coating for Carbon/Carbon Composites // Corros. Sci. 2013. V. 67. P. 292.
171. Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A. High-Temperature Protective Coatings for Carbon Fibers // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 3. P. 213.
172. Yang X., Chen Zhao-hui, Feng C. High-Temperature Protective Coatings for C/SiC Composites // J. Asian Ceram. Soc. 2014. V. 2. № 4. P. 305.
173. Astapov A.N., Lifanov I.P., Rabinskiy L.N. Perspective Heat-Resistant Coating for Protection of C_f/SiC Composites in Air Plasma Hypersonic Flow // High Temp. 2019. V. 57. № 5. P. 744.
174. Carney C.M., Key T.S. Comparison of the Oxidation Protection of HfB₂ Based Ultra-High Temperature Ceramics by the Addition of SiC or MoSi₂ // Developments in Strategic Materials and Computational Design. V. 38th Int. Conf. on Advanced Ceramics and Composites (ICACC). Daytona Beach, FL, USA: Amer. Ceramic. Soc., 2015. P. 261.
175. Terauds K. Processing, Structure and High Temperature Oxidation Properties of Polymer Derived and Hafnium Oxide Based Ceramic Systems. PhD Thesis. University of Colorado at Boulder, 2014.
176. Potanin A.Yu. et al. High-Temperature Oxidation and Plasma Torch Testing of MoSi₂–HfB₂–MoB Ceramics with Single-Level and Two-Level Structure // Corros. Sci. 2019. V. 158. P. 108074.

177. *Silvestroni L. et al.* Understanding the Oxidation Behavior of a ZrB_2 – $MoSi_2$ Composite at Ultra-High Temperatures // *Acta Mater.* 2018. V. 151. P. 216.
178. *Wei-Ming Guo, Guo-Jun Zhang.* Oxidation Resistance and Strength Retention of ZrB_2 – SiC Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. № 11. P. 2387.
179. *Gao B. et al.* Zr-Doped TiO_2 for Enhanced Photocatalytic Degradation of Bisphenol A // *Appl. Catalysis A-General FEB.* 2010. V. 375. № 1. P. 107.
180. *Oluwabi A.T. et al.* Effect of Zr Doping on the Structural and Electrical Properties of Spray Deposited TiO_2 thin Films // 17th Baltic Polymer Symp., Tallinn Univ Technol, Innovat & Business Ctr, Tallinn, Estonia, Sep. 21–22, 2017. *Proc. Estonian Acad. Sci.* 2018. V. 67. № 2. P. 147.
181. *Gild J. et al.* High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 37946.
182. *Mayrhofer P.H. et al.* High-Entropy Ceramic thin Films; A Case Study on Transition Metal Diborides // *Scripta Mater.* 2018. V. 149. P. 93.
183. *Jiang Y. et al.* Oxidation and Ablation Protection of Multiphase $Hf_{0.5}Ta_{0.5}B_2$ – SiC – Si Coating for Graphite Prepared by Dipping-Pyrolysis and Reactive Infiltration of Gaseous Silicon // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 459. № 30. P. 527.
184. *Lipke D.W. et al.* Ultra-High Temperature Oxidation of a Hafnium Carbide-Based Solid Solution Ceramic Composite // *Corros. Sci.* 2014. V. 80. P. 402.
185. *Wang Haoxuan et al.* Oxidation Behavior of $(Hf_{0.2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C$ - $xSiC$ Ceramics at High Temperature // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 8. Pt. A. P. 11160.
186. *Shan J. et al.* Elastic and Thermodynamic Properties of High Entropy Carbide $(HfTaZrTi)C$ and $(HfTaZrNb)C$ from ab Initio Investigation // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 10. Pt. A. P. 15104.
187. *Liu D. et al.* Phase Evolution and Properties of $(VNbTaMoW)C$ High Entropy Carbide Prepared by Reaction Synthesis // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 8. P. 2746.
188. *Gild J. et al.* A High-Entropy Silicide: $(Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si_2$ // *J. Materiomics.* 2019. V. 5. № 3. P. 337.
189. *Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh.* Effects of Substrate Bias on Structure and Mechanical Properties of $(AlCrNbSiTiV)N$ Coatings // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. № 11. P. 115401.
190. *Shen W.J. et al.* Superior Oxidation Resistance of $(Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})(50)N$ -50 High-Entropy Nitride // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 11. P. 531.
191. *Zeng Y. et al.* Ablation-Resistant Carbide $Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$ for Oxidizing Environments up to $3000^\circ C$ // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 15836.
192. *Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П.* Оксикариды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп. М.: Наука, 1981. 144 с.
193. *Ya-lei Wang et al.* Structural Evolution and Ablation Mechanism of a Hafnium Carbide Coating on a C/C Composite in an Oxyacetylene Torch Environment // *Corros. Sci.* 2012. V. 61. P. 156.
194. *Xu Jingjun et al.* Ultra-High Temperature Oxidation Behavior of Micro-Laminated $ZrC/MoSi_2$ Coating on C/C Composite // *Corros. Sci.* 2018. V. 132. P. 161.
195. *Gasparrini C. et al.* Zirconium Carbide Oxidation: Kinetics and Oxygen Diffusion Through the Intermediate Layer // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 6. P. 2638.
196. *Wangping Wu et al.* Tungsten and Iridium Multilayered Structure by DGP as Ablation-Resistance Coatings for Graphite // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 16. P. 7295.
197. *Zhu L., Bai Sh., Zhang H., Ye Yi., Tong Yo.* Comparative Investigation of Iridium Coating Electrodeposited on Molybdenum, Rhenium and C/C Composite Substrates in Molten Salt in the Air Atmosphere // *Phys. Proc.* 2013. V. 50. P. 238.
198. *Бакланова Н.И., Лозанов В.В. и др.* Особенности поведения некоторых тугоплавких соединений гафния и тантала в потоках плазмы // *Неорг. материалы.* 2019. V. 55. № 3. P. 257.
199. *Формалев В.Ф., Колесник С.А.* Математическое моделирование сопряженного теплопереноса между вязкими газодинамическими течениями и анизотропными телами. М.: URSS, 2019. 316 с.
200. *Формалев В.Ф.* Теплоперенос в анизотропных твердых телах. М.: Физматлит, 2015. 274 с.
201. *Roberts N.A., Walker D.G.* A Review of Thermal Rectification Observations and Models in Solid Materials // *Int. J. Therm. Sci.* 2011. V. 50. P. 648.
202. *Wehmeyer G. et al.* Thermal Diodes, Regulators, and Switches: Physical Mechanisms and Potential Applications // *Appl. Phys. Rev.* 2017. V. 4. P. 041304.
203. *Walker D.G.* Thermal Rectification Mechanisms Including Nanocontinuum Effects // *Proc. of the Joint ASME – ISHMT Heat Transfer Conf. IIT. Guwahati, India, 2006.*
204. *Lo W., Wang B., Li B.* Thermal Transistor: Heat Flux-Switching and Modulating // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. V. 77. P. 054402.
205. *Cuansing E.C., Wang J.C.* Transient Behavior of Heat Transport in a Thermal Switch // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 052302.
206. *Starr C.* The Copper Oxide Rectifier // *J. Appl. Phys.* 1935. V. 7. P. 15.
207. *Dos Santos A.M.B.* Methods and Mechanisms for Thermal Semiconduction. US Patent № US 2009/0194263 A1, 2009.
208. *Dos Santos A.M.B.* Thermal Semiconductor Systems – an Innovative Conduction Heat Transfer Application // *Thermal Conductivity 30: Thermal Expansion 18: Joint Conf. Aug. 29–Sept. 2, 2009. Pittsburgh, Pennsylvania, USA: DEStech Publ., Inc., 2010. P. 354.*
209. *Dos Santos A.M.B.* Experimental Evidence of the Working Principle of Thermal Diodes Based on Thermal Stress and Thermal Contact Conductance // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2014. V. 73. P. 354.
210. *Kobayashi W., Teraoka Y., Terasaki I.* An Oxide Thermal Rectifier // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 171905-1.
211. *Rogolino P., Cimmelli V.A.* Fitting Thermal Conductivity and Optimizing Thermoelectric Efficiency in Si_cGe_{1-c} Nanowires // *Mathematics and Computers in Simulation.* 2020. V. 176. P. 279.
212. *Maldovan M.* Sound and Heat Revolutions in Phononics // *Nature.* 2013. V. 503. P. 209.
213. *Carlomagno I., Cimmelli V., Jou D.* Heat Flux Rectification in Graded Si_cGe_{1-c} : Longitudinal and Radial Heat Flows // *Phys. E.* 2017. V. 90. P. 149.

214. *Jou D., Carlomagno I., Cimmelli V.A.* A Thermodynamic Model for Heat Transfer and Thermal Wave Propagation // *Phys. E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2017. V. 73. P. 242.
215. *Jou D., Carlomagno I., Cimmelli V.A.* Rectification of Low-Frequency Thermal Waves in Graded $\text{Si}_c\text{Ge}_{1-c}$ // *Phys. Lett. A*. 2016. V. 380. P. 1824.
216. *Cooper M.Q., Mikic B., Yovanovich M.M.* Thermal Contact Conductance // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1969. V. 12. P. 279.
217. *Chumak K., Martynyak R.* Thermal Rectification between Two Thermoelastic Solids with a Parabolic Array of Rough Zones at the Interface // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2012. V. 55. P. 5603.
218. *Chang C.W. et al.* Solid-State Thermal Rectifier // *Science*. 2006. V. 314. P. 1121.
219. *Zhao J. et al.* Thermal Rectification Enhancement of Bi-Segment Thermal Rectifier Based on Stress-induced Interface Thermal Contact Resistance // *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 176. P. 115410.
220. *Sadat H., le Dez V.* On the Thermal Rectification Factor in Steady Heat Conduction // *Mech. Res. Commun.* 2016. V. 76. P. 48.
221. *Pereira E.* Sufficient Conditions for Thermal Rectification in Graded Materials // *Phys. Rev. E*. 2011. V. 83. P. 031106.
222. *Wang J., Pereira E., Casati G.* Thermal Rectification in Graded Materials // *Phys. Rev. E*. 2012. V. 86. P. 010101.
223. *Shih T.M. et al.* Maximal Rectification Ratios for Idealized Bi-Segment Thermal Rectifiers // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. № 1. P. 12677.
224. *Zhang Z. et al.* Transition of Thermal Rectification in Silicon Nancones // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 102. P. 1075.
225. *Yang N., Zheng G., Li B.* Carbon Nanocone: a Promising Thermal Rectifier // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 243111.
226. *Sawaki D. et al.* Thermal Rectification in Bulk Materials with Asymmetric Shape // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 081915.
227. *Majumdar A., Reddy P.* Role of Electron-Phonon Coupling in Thermal Conductance of Metal/nonmetal Interfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. № 23. P. 4768.
228. *Terraneo M., Peyrard M., Casati G.* Controlling the Energy Flow in Nonlinear Lattices: a Model for a Thermal Rectifier // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 9. P. 4302-1.
229. *Li B., Lan J., Wang L.* Interface Thermal Resistance between Dissimilar Anharmonic Lattices // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 104302.
230. *Hu B., Yang L., Zhang Y.* Antisymmetric Heat Conduction in Nonlinear Lattices // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 124302.
231. *Li B., Wang L., Casati G.* Thermal Diode: Rectification of Heat Flux // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 184301.
232. *Yang N. et al.* Thermal Rectification and Negative Differential Thermal Resistance in Lattices with Mass Gradient // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. P. 020301.
233. *Zhang C., Guo Z., Chen S.* Radial Thermal Rectification in Concentric Silicon Ring from Ballistic to Diffusive Regime // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2020. V. 153. P. 119665.
234. *Sgouros A.P. et al.* Temperature Profiles and Thermal Conductivities of Nanostructured Transition Metal Dichalcogenides // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2019. V. 140. P. 579.
235. *Criado-Sancho M. et al.* Theoretical Analysis of Thermal Rectification on a Bulk Si / Nanoporous Si // *Phys. Lett. A*. 2012. V. 376. № 19. P. 1641.
236. *Criado-Sancho M., Alvarez F.X., Jou D.* Thermal Rectification in Inhomogeneous Nanoporous Si Devices // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 053512.
237. *Yosefi F., Khoeini F., Rajabpour A.* Thermal Conductivity and Thermal Rectification of Nanoporous Graphene: a Molecular Dynamics Simulation // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2020. V. 146. P. 118884.
238. *Cao H.Y., Xiang H., Gong X.G.* Unexpected Large Thermal Rectification in Asymmetric Grain Boundary of Graphene // *Solid State Commun.* 2012. V. 152. P. 1807.
239. *Olayinka-Olatuni-Ojo A., Boetcher S.K.S., Cundari T.R.* Thermal Conduction Analysis of Layered Functionally Graded Materials // *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 54. P. 329.
240. *Carlomagno I., Cimmelli V.A., Jou D.* Computational Analysis of Heat Rectification in Composition Graded Systems. From Macro- to Nanoscale // *Phys. B*. 2016. V. 481. P. 244.
241. *Maxwell J.C.* On the Dynamical Theory of Gases // *Phil. Trans. Soc. Lond.* 1867. V. 157. P. 49.
242. *Nernst W.* Die Theoretische Grundlagen des Warmestates. Halle: Knapp, 1917.
243. *Onsager L.* Reciprocal Relations in Irreversible Processes // *Phys. Rev.* 1931. V. 37. P. 405.
244. *Landau L.* The Theory of Superfluidity of Helium II // *J. Phys.* 1941. V. 5. P. 71.
245. *Tisza L.* Sur La Superconductivité Thermique de l'Helium II Liquide et La Statistique de Bose-Einstein // *C.R. Acad. Sci.* 1938. V. 207. № 22. P. 1035.
246. *Peshkov V.* Second Sound in Helium II // *J. Phys.* 1944. V. 8. P. 381.
247. *Band W., Meyer L.* Second Sound and the Heat Conductivity in Helium II // *Phys. Rev.* 1948. V. 73. P. 226.
248. *Osborne D.T.V.* Propagation of Second Sound below 1 K // *Low Temp. Phys. NBS (US) Circular*. 1950. V. 519.
249. *Peshkov V.* // *Int. Conf. in Fund. Particles and Low Temperatures*. Cavendish Laboratory. Cambridge: Taylor & Francis, 1946.
250. *Joseph D.T.D., Preziosi L.* Heat Waves // *Rev. Mod. Phys.* 1989. V. 61. P. 41.
251. *Cattaneo C.* Sulla Conduzione Del Calore // *Atti del Semin. Mat. Fiz.* V. 3. Modena: Univ. Modena, 1948. P. 3.
252. *Grad H.* Handbuch der Physik / Ed. S. Flügge. V. 12. Berlin: Springer, 1958. P. 205.
253. *Bubnov V.A.* Wave Concepts in the Theory of Heat // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1974. V. 19. P. 175.
254. *Vernotte P.* Les Paradoxes de la Théorie Continue de L'équation de la Chaleur // *C.R. Acad. Sci.* 1958. V. 246. P. 3154.
255. *Vernotte P.* La Véritable Equation de la Chaleur // *C.R. Acad. Sci.* 1958. V. 247. P. 2103.
256. *Morse P.M., Feshbach H.* Methods of Theoretical Physics. V. 1. N.Y.: McGraw-Hill, 1953.
257. *Goldstein S.* On Diffusion by Discontinuous Movements and on the Telegraph Equation // *Q. J. Mech. Appl. Math.* 1951. V. 4. № 2. P. 129.

258. *Kaliski S.* Wave Equation for Heat Conduction // *Bull. Acad. Pol. Sci.* 1965. V. 4. № 13. P. 211.
259. *Guyer R.A., Krumhansl J.A.* Dispersion Relation for Second Sound in Solids // *Phys. Rev.* 1964. V. 133. P. A1411.
260. *Guyer R.A., Krumhansl J.A.* Solution of the Linearized Phonon Boltzmann Equation // *Phys. Rev.* 1966. V. 148. P. 766.
261. *Kwok P.* Dispersion and Damping of Second Sound in Nonisotropic Solids // *Physics.* 1967. V. 3. P. 221.
262. *Maurer M.J.* Relaxation Model for Heat Conduction in Metals // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. P. 5123.
263. *Beck H.* Dynamical Properties of Solids / Eds. Horton K., Maraudin A.A. V. 2. Amsterdam: North-Holland, 1975. P. 205.
264. *Gurtin M.A., Pipkin A.C.* A General Theory of Heat Conduction with Finite Wave Speeds // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1968. V. 31. P. 113.
265. *Joseph D.D., Narain A., Riccius O.* Shear-Wave Moduli and Elastic Moduli for Different Liquids. Pt. I: Theory // *Fluid Mech.* 1986. V. 171. P. 289.
266. *Nunziato J.W.* On Heat Conduction in Materials with Memory // *Quart. Appl. Math.* 1971. V. 29. P. 187.
267. *Cattaneo C.* Sur Une Forme de L'equation de la Chaleur Eliminant le Paradoxe d'une Propagation Instantanee // *Comptes Rendus.* 1958. V. 247. № 4. P. 431.
268. *Vernotte P.* Sur Quelques Complications Possibles Dans Les Phenomenes de Conduction de la Chaleur // *C.R. Acad. Sci.* 1961. V. 252. P. 2190.
269. *Narayan A., Joseph D.D.* Linearized Dynamics for Step Jumps of Velocity and Displacement of Shearing Flows of a Simple Fluid // *Rheol. Acta.* 1982. V. 21. P. 228.
270. *Coleman B.D., Noll W.* An Approximation Theorem for Functionals with Applications in Continuum Mechanics // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1960. V. 6. P. 355.
271. *Saut J.C., Joseph D.D.* Fading Memory // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1983. V. 81. P. 53.
272. *Domenico M.D., Jou D., Sellitto A.* Nonlinear Heat Waves and Some Analogies with Nonlinear Optics // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2020. V. 156. P. 119888.
273. *Joseph D.D., Preziosi L.* Addendum to the Paper on Heat Waves // *Rev. Mod. Phys.* 1990. V. 62. P. 375.
274. *Ozisik M.N., Tzou D.Y.* On the Wave Theory in Heat Conduction // *J. Heat Transfer.* 1994. V. 116. № 3. P. 526.
275. *Tzou D.Y.* The Generalized Lagging Response in Small-Scale and High-Rate Heating // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1995. V. 38. № 17. P. 3231.
276. *Qiu T.Q., Tien C.L.* Heat Transfer Mechanisms During Short-Pulse Laser Heating of Metals // *J. Heat Transfer.* 1993. V. 115. P. 835.
277. *Tzou D.Y.* An Engineering Assessment of the Relaxation Time in the Thermal Wave Theory // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1993. V. 36. P. 1845.
278. *Ismagilov R.S., Rautian N.A., Vlasov V.V.* Examples of Very Unstable Linear Partial Functional Differential Equations. arXiv:1402.4107. V. 1. 17 Feb. 2014.
279. *Liouville I.* Sur le Developpement des Fonctions Ou Parties en Series Dont Les Divers Termes Sont Assujetties a Satisfaire a Une Meme Equation Differentielle du Second Ordre Contenant Une Parametre Variable // *J. Math. Pure Appl.* 1837. V. 2. P. 16.
280. *Horn J.* Uber Eine Lineare Differentialgleichung Zweiter Ordnung Mit Einem Willkuriichen Parameter // *Math. Ann.* 1899. V. 52. P. 340.
281. *Prandtl L.* Uber Flussigkeitsbewegung Her Sehr Kleiner Reibung // *Verk. d. III Int. Math. Kongr.* 1904. Heidelberg: Teubner, 1905. P. 484.
282. *Schlesinger L.* Über asymptotische darstellungen der lösungen linearer differential systeme als funktionen eines parameters // *Math. Ann.* 1907. V. 63. P. 277.
283. *Birkhoff G.D.* On the Asymptotic Character of the Solutions of Certain Linear Differential Equations Containing a Parameter // *Trans. Amer. Math. Soc.* 1908. V. 9. P. 219.
284. *Tzou D.Y.* Annual Review of Heat Transfer / Ed. Tien C.-L. Washington, DC: Hemisphere, 1992. P. 111.
285. *Зельдович Я.Б., Компанеев А.С.* Сборник, посвященный семидесятилетию акад. А.Ф. Иоффе / Под ред. Лукирского П.И. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 63 с.
286. *Шашков А.Г., Бубнов А.В., Яновский С.Ю.* Волновые явления теплопроводности. М.: УРСС, 2004. 248 с.
287. *Зельдович Я.В., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука; Физматлит, 1966. Изд. 2-е доп. 688 с.
288. *Формалев В.Ф., Рабинский Л.Н.* Волновой теплоперенос в анизотропном пространстве с нелинейными характеристиками // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 5. С. 704.
289. *Формалев В.Ф., Кузнецова Е.Л., Рабинский Л.Н.* Локализация тепловых возмущений в нелинейных анизотропных средах с поглощением // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 4. С. 579.
290. *Formalev V.F., Kolesnik S.A.* Analytical Investigation of Heat Transfer in an Anisotropic Band with Heat Fluxes Assigned at the Boundaries // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2016. V. 89. № 4. P. 975.
291. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л., Рабинский Л.Н.* Тепломассоперенос в теплозащитных композиционных материалах в условиях высокотемпературного нагружения // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 3. С. 415.
292. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л.* Нестационарный теплоперенос в анизотропном полупространстве в условиях теплообмена с окружающей средой, имеющей заданную температуру // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 6. С. 876.
293. *Formalev V.F. et al.* On the Features of Heat Transfer in Anisotropic Regions with Discontinuous Thermal-Physical Characteristics // *Int. J. Pure Appl. Math.* 2016. V. 111. № 2. P. 303.
294. *Formalev V.F., Kolesnik S.A.* On Inverse Coefficient Heat-Conduction Problems on Reconstruction of Nonlinear Components of the Thermal-Conductivity Tensor of Anisotropic Bodies // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2017. V. 90. № 6. P. 1302.
295. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л.* Нестационарный теплоперенос в пластине с анизотропией общего вида при воздействии импульсных источников теплоты // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 5. С. 788.
296. *Formalev V.F., Kolesnik S.A., Kuznetsova E.L.* Analytical Study on Heat Transfer in Anisotropic Space with Thermal Conductivity Tensor Components Depend-

- ing on Temperature // *Periodico Tche Quimica*. 2018. V. 15. P. 426.
297. *Formalev V.F., Kolesnik S.A.* Temperature-Dependent Anisotropic Bodies Thermal Conductivity Tensor Components Identification Method // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2018. V. 123. P. 994.
298. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л.* Волновой теплоперенос в ортотропном полупространстве под действием нестационарного точечного источника тепловой энергии // *ТВТ*. 2018. Т. 56. № 5. С. 756.
299. *Formalev V.F., Kolesnik S.A.* Heat Transfer in a Half-Space with Transversal Anisotropy Under the Action of a Lumped Heat Source // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2019. V. 92. № 1. P. 52.
300. *Wang B.L., Han J.C.* A Crack in a Finite Medium under Transient Non-Fourier Heat Conduction // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2012. V. 55. P. 4631.
301. *Chang D.M., Wang B.L.* Transient Thermal Fracture and Crack Growth Behavior in Brittle Media Based on Non-Fourier Heat Conduction // *Eng. Fracture Mech.* 2012. V. 94. P. 29.
302. *Guo S.L., Wang B.L.* Thermal Shock Fracture of a Cylinder with a Penny-Shaped Crack Based on Hyperbolic Heat Conduction // *Int J. Heat Mass Transfer*. 2015. V. 91. P. 235.
303. *Hu K.Q., Chen Z.T.* Transient Heat Conduction Analysis of a Cracked Half-Plane Using Dual=Phase-Lag Theory // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2013. V. 62. P. 445.
304. *Fu J. et al.* Non-Fourier Thermoelastic Behavior of a Hollow Cylinder With an Embedded or Edge Circumferential Crack // *Eng. Fracture Mech.* 2014. V. 128. P. 103.
305. *Zhang X.Y., Li X.F.* Thermal Shock Fracture of a Cracked Thermoelastic Plate Based on Timefractional Heat Conduction // *Engrg. Fracture Mech.* 2017. V. 171. P. 22.
306. *Ramadan K., Al-Nimr M.A.* Analysis of Transient Heat Transfer in Multilayer Thin Films with Nonlinear Thermal Boundary Resistance // *Int. J. Therm. Sci.* 2009. V. 48. P. 1718.
307. *Ciarletta M., Sellitto A., Tibullo B.* Heat-Pulse Propagation in Functionally Graded Thin Layers // *Int. J. Eng. Sci.* 2017. V. 119. P. 78.
308. *Kales I., Conker C.* Transient Hyperbolic Heat Conduction in Thick-Walled FGM Cylinders and Spheres with Exponentially-Varying Properties // *Eur. J. Mech. A*. 2011. V. 30. P. 449.
309. *Иванов Д.С. и др.* Механика элементов конструкций из углерод-углеродных композитов // *Всерос. съезд по теор. и прикл. механике. Нижний Новгород, 2006.* С. 98.
310. *Иванов С.Г., Рочев И.Н.* Анализ НДС в плоской задаче теории упругости для конструкции из 3-D ортогонально-армированных УУКМ // *Тез. докл. 28-й науч.-техн. конф. Пермск. гос. техн. ун-та по результатам НИР. Пермь, 1995.* С. 22.
311. *Zenlong Gu, Jianfeng Chen.* Prediction of Notched Strength of 3D Carbon Carbon Materials under Tension with Large Off-Axis Angle. Pt I // *J. Compos. Mater.* 1990. V. 24. № 9. P. 957.
312. *Иванов С.Г., Соловьев Ю.В., Токарева Н.В.* Модели термомеханики углерод-углеродных композитов для оптимизации пространственных схем армирования // *Всерос. съезд по теор. и прикл. механике. Пермь, 2001.* С. 289.
313. *Акбаров С.Д., Коскер Р., Симсек К.* Распределение напряжений в упругом теле с локально искривленным волокном в геометрически нелинейной постановке // *Механика композитных материалов*. 2005. Т. 41. № 4. С. 433.
314. *Татарников О.В. и др.* Прочность тел вращения из пространственно армированных углерод-углеродных композитов // *Механика композитных материалов*. 1992. Т. 5. С. 627.
315. *Димитриенко Ю.И.* Технологические напряжения в углерод-углеродных композитных материалах // *Механика композитных материалов*. 1991. Т. 6. С. 1030.
316. *Берестова С.А.* Прочность 3D и 4D пространственно армированных композитов // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2005. Т. 11. № 2. С. 169.
317. *Волоховская О.А., Подалков В.В.* О концентрации напряжений в стохастических композитах и оценке их локальной прочности // *Вестн. МЭИ*. 2002. № 3. С. 12.
318. *Chekalkin A.A., Kotov A.G., Sokolkin Y.V.* Multiscale Computing Mechanics of Carbon-Carbon Composites // *19th Int. Congr. Theor. Appl. Mech. Kyoto*. 1996. P. 264.
319. *Шагивалеев Р.Ф., Яруллин Р.Р.* Использование метода подмоделирования при расчете цилиндра с полуэллиптической трещиной // *Тр. Академ-энерго*. 2006. № 4. С. 87.
320. *Liu X. et al.* A Unified Approach for Thermoelastic Constitutive Modeling of Composite Structures // *Composites. Part B*. 2019. V. 172. P. 649.
321. *Rouf Khizar, Liu X., Yu W.* Multiscale Structural Analysis of Textile Composites Using Mechanics of Structure Genome // *Int. J. Solids Struct.* 2018. V. 136–137. P. 89.
322. *Rique Orzuri et al.* Constitutive Modeling for Time- and Temperature-Dependent Behavior of Composites // *Composites. Part B*. 2020. V. 184. P. 107726.
323. *Malekimoghadam R., Icardi U.* Prediction of Mechanical Properties of Carbon Nanotube–Carbon Fiber Reinforced Hybrid Composites Using Multi-Scale Finite Element Modelling // *Composites. Part B*. 2019. V. 177. P. 107405.
324. *Pourasghar A., Chen Z.* Hyperbolic Heat Conduction and Thermoelastic Solution of Functionally Graded CNT Reinforced Cylindrical Panel Subjected to Heat Pulse // *Int. J. Solids Struct.* 2019. V. 163. P. 117.
325. *Alibeigloo A.* Coupled Thermoelasticity Analysis of Carbon Nano Tube Reinforced Composite Rectangular Plate Subjected to Thermal Shock // *Composites. Part B*. 2018. V. 153. P. 445.
326. *Safaei B. et al.* Thermoelastic Behavior of Sandwich Plates with Porous Polymeric Core and CNT Clusters/Polymer Nanocomposite Layers // *Compos. Struct.* V. 226. P. 111209.
327. *Krysko A.V. et al.* Topological Optimization of Thermoelastic Composites with Maximized Stiffness and Heat Transfer // *Composites. Part B*. 2019. V. 158. P. 319.
328. *Belardi V.G., Fanelli P., Vivio F.* Design, Analysis and Optimization of Anisogrid Composite Lattice Conical Shells // *Composites. Part B*. 2018. V. 150. P. 184.

329. *Жилин П.А.* Прикладная механика. Основы теории оболочек. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2006. С. 167.
330. *Амбарцумян С.А.* Общая теория анизотропных оболочек. М.: Наука, 1974. 448 с.
331. *Королев В.И.* Слоистые анизотропные пластинки и оболочки изармированных пластмасс. М.: Машиностроение, 1965. 272 с.
332. *Королев В.И.* Уруглопластические деформации оболочек. М.: Машиностроение, 1971. 303 с.
333. *Болотин В.В., Новичков Ю.Н.* Механика многослойных конструкций. М.: Машиностроение, 1980. 375 с.
334. *Болотин В.В.* К теории слоистых плит // Изв. АН СССР. Механика и машиностроение. 1963. № 3. С. 65.
335. *Ржаницын А.Р.* Работа связей в составных стержнях // Проект и стандарт. 1938. № 2. С. 29.
336. *Fankhanel J., Arash B., Rolfes R.* Elastic Interphase Properties of Nanoparticle/Epoxy Nanocomposites: A Molecular Dynamics Study // Composites. Part B. 2019. V. 176. P. 107211.
337. *Tatar J., Taylor Curtis R., Hamilton H.R.* A Multiscale Micromechanical Model of Adhesive Interphase between Cement Paste and Epoxy Supported by Nanomechanical Evidence // Composites. Part B. 2019. V. 172. P. 679.
338. *Kim Byungjo et al.* Multiscale Modeling of Interphase in Crosslinked Epoxy Nanocomposites // Composites. Part B. 2017. V. 120. P. 128.
339. *Johnston J.P. et al.* Modeling the Molecular Structure of the Carbon Fiber/Polymer Interphase for Multiscale Analysis of Composites // Composites. Part B. 2017. V. 111. P. 27.
340. *Trevor S. et al.* Micromechanics Based Elasto-Viscoplastic Response of Long Fibre Composites Using Functionally Graded Interphases at Quasi-Static and Moderate Strain Rates // Composites. Part B. 2016. V. 100. P. 31.
341. *Andreev V., Tsybin N., Turusov R.* Analysis of the Edge Effect of Shear Stresses in the Shift of a Two-Layer Beam // Structural Mechanics of Engineering Constructions and Buildings. 2018. V. 14. P. 180.
342. *Андреев В.И., Турусов Р.А., Цыбин Н.Ю.* Определение напряженно-деформированного состояния трехслойной балки с применением метода контактного слоя // Вестн. МГСУ. 2016. № 4. С. 17.
343. *Волков-Богородский Д.Б.* Аналитико-численный метод оценки эффективных характеристик структурно-неоднородных материалов // Вестн. Нижегородск. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 4(2). С. 407.
344. *Бузник В.М. и др.* Об учете масштабных эффектов при моделировании механических и трибологических свойств двухфазных микро- и наномодифицированных полимерных покрытий // Вестн. Пермск. нац. иссл. политех. ун-та. Механика. 2015. № 4. С. 36.
345. *Zhang Y.-F. et al.* Numerical Simulation of Thermal Conductivity of Graphene Filled Polymer Composites // Composites. Part B. 2016. V. 106. P. 324.
346. *Li X. et al.* Computational Modeling and Evaluation of the Thermal Behavior of Randomly Distributed Single-Walled Carbon Nanotube/Polymer Composites // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 63. P. 207.
347. *Rajeshwari P., Dey T.K.* Finite Element Modelling and Experimental Investigation on Effective Thermal Conductivity of AlN (Nano) Particles Reinforced HDPE Polymer Nanocomposites // Thermochim. Acta. 2016. V. 638. P. 103.
348. *Gong Jingfeng et al.* Thermoelastic Analysis of Functionally Graded Porous Materials with Temperature-dependent Properties by a Staggered Finite Volume Method // Compos. Struct. 2019. V. 224. P. 111071.
349. *Voigt W.* Lehrbuch der Kristallphysik. Berlin: Teubner, 1928. 962 p.
350. *Reuss A.* Berechnung der Fliebgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle // Z. Angew. Math. und Mech. 1929. V. 9. № 4. P. 49.
351. *Лифушиц И.М., Розенцвейг Л.Н.* К теории упругих свойств поликристаллов // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 11. С. 967.
352. *Волков С.Д., Ставров В.П.* Статистическая механика композитных материалов. Минск: Изд-во БГУ, 1978. 208 с.
353. *Сендецкий Дж.* Композиционные материалы. В 8-ми т. Т. 2. Механика композиционных материалов. М.: Мир, 1978. 564 с.
354. *Ломакин В.А.* Статистические задачи механики твердых деформируемых тел. М., 1970. 139 с.
355. *Гузь А.Н., Хорошун Л.П., Ванин Г.А.* Механика композитных материалов и элементов конструкций. Т. 1. Киев: Наукова думка, 1982. 368 с.
356. *Beran I.* Statistical Continuum Theories. N.Y.: Intersci, 1968. P. 493.
357. *Хашин З., Розен Б.* Упругие модули материалов, армированных волокнами // Прикл. механика. М.: Мир, 1964. № 2. С. 71.
358. *Hashin Z., Strikman S.* A Variational Approach to the Theory of the Elastic Behaviour of Multiphase Materials // J. Mech. Phys. Solids. 1963. V. 11. № 2. P. 127.
359. *Хилл Р.* Упругие свойства составных сред: некоторые теоретические принципы // Механика. Сб. перев. 1964. № 5. С. 127.
360. *Aizicovici S., Aron M.* A Variational Theorem in the Linear Theory of Mixtures of Two Elastic Solids: The Quasistatic Case // Acta Mech. 1977. V. 27. P. 275.
361. *Yeh R.H.T.* Variational Bounds of Unidirectional Fiber-Reinforced Composites // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 2. P. 662.
362. *Бахвалов Н.С.* Осреднение дифференциальных уравнений с частными производными с быстро осциллирующими коэффициентами // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 3. С. 516.
363. *Бахвалов Н.С.* Осреднение нелинейных уравнений с частными производными с быстро осциллирующими коэффициентами // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 2. С. 249.
364. *Каламкаргов А.Л., Кудрявцев Б.А., Партон В.З.* Асимптотический метод осреднения в механике композитов регулярной структуры // Итоги науки и техники. 1987. № 19. С. 78.
365. *Победра Б.Е.* Механика композиционных материалов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 1336 с.
366. *Горбачев В.И.* Эффективные механические характеристики микроненоднородных тел с периодической структурой. Упругость и неупругость. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. № 5. 7 с.
367. *Каралюнас Р.И.* К определению эффективных определяющих соотношений физически нели-

- нейных композитов // Вестн. Моск. ун-та. Математика, механика, 1984. № 2. С. 77.
368. *Pin Lu, Lee K.H.* A Modified Model for the Prediction of Effective Elastic Moduli of Composite Materials // *Int. J. Solids Struct.* 2020. V. 39. № 3. P. 649.
369. *Алехин В.В., Аннин Б.Д., Колпаков А.Г.* Синтез слоистых материалов и конструкций. Новосибирск: ИГ СО АН СССР, 1988. 130 с.
370. *Аннин Б.Д. и др.* Расчет и проектирование композиционных материалов и элементов конструкций. Новосибирск: Наука, 1993. 256 с.
371. *Анциферов В.Н., Соколкин Ю.В., Ташинов А.А.* Волокнистые композиционные материалы на основе титана. М.: Наука, 1990. 136 с.
372. *Болотин В.В., Новичков Ю.Н.* Механика многослойных конструкций. М.: Наука, 1980. 375 с.
373. *Ванин Г.А.* Микромеханика композиционных материалов. Киев: Наукова думка, 1985. 304 с.
374. *Карпинос Д.М.* Композиционные материалы. Киев: Наукова думка, 1985. 592 с.
375. *Васильев В.В.* Композиционные материалы. Спр. М.: Наука, 1990. 682 с.
376. *Кравчук А.С., Майборода В.П., Уржумцев Ю.С.* Механика полимерных и композиционных материалов. М.: Наука, 1985. 304 с.
377. *Кунин И.А.* Теория упругих сред с микроструктурой. М.: Наука, 1975. 415 с.
378. *Лаздинь А.Ж. и др.* Метод ориентационного усреднения в механике материалов. Рига: Зинатне, 1989. 189 с.
379. *Малмейстер А.К., Тамуж В.П., Тетерс Г.А.* Сопротивление полимерных и композитных материалов. Рига: Зинатне, 1980. 572 с.
380. *Немировский Ю.В., Резников Б.С.* Прочность элементов конструкций из композитных материалов. Новосибирск: Наука, 1986. 165 с.
381. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. 336 с.
382. *Образцов И.Ф., Васильев В.В., Бунаков В.А.* Оптимальное армирование оболочек вращения из композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1977. 144 с.
383. *Овиинский А.С.* Процессы разрушения композиционных материалов. Имитация микро- и макро-механизмов на ЭВМ. М.: Наука, 1988. 277 с.
384. *Берлин А.А. и др.* Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
385. *Карпинос Д.М. и др.* Прочность композиционных материалов. Киев: Наукова думка, 1978. 236 с.
386. *Грушецкий И.В., Димитриенко И.П., Ермоленко А.Ф.* Разрушение конструкций из композитных материалов. Рига: Зинатне, 1986. 264 с.
387. *Ромалис Н.Б., Тамуж В.П.* Разрушение структурно неоднородных тел. Рига: Зинатне, 1989. 224 с.
388. *Скудра А.М., Булаве Ф.Я.* Прочность армированных пластиков. М.: Химия, 1982. 216 с.
389. *Соколкин Ю.В., Ташинов А.А.* Механика деформирования и разрушения структурно-неоднородных тел. М.: Наука, 1984. 115 с.
390. *Тамуж В.П., Куксенко В.С.* Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978. 294 с.
391. *Фудзии Т., Дзако М.* Механика разрушения композиционных материалов. М.: Мир, 1982. 232 с.
392. *Черепанов Г.П.* Механика разрушения композиционных материалов. М.: Наука, 1983. 296 с.
393. *Шермегор Т.Д.* Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 400 с.
394. *Постных А.М., Соколкин Ю.В., Ташинов А.А.* Деформирование и разрушение элементов конструкций из углеродных композитов // Матер. 7 Всес. съезда по теор. и прикл. механике. М, 1991.
395. *Свистков А.Л., Евлампиева С.Е.* Использование сглаживающего оператора осреднения для вычисления значений макроскопических параметров в структурно-неоднородных материалах // ПМиТФ. 2003. Т. 44. № 5. С. 151.
396. *Трапезников Д.А. и др.* Анализ факторов, определяющих прочность дискретно армированных углерод-углеродных композитов // Углеродные материалы. М.: Гос. НИИ констр. матер. на основе графита (НИИГрафита), 1991. С. 67.
397. *Романова В.А., Балохонов Р.Р., Карпенко Н.И.* Моделирование механического поведения материалов с учетом трехмерной внутренней структуры // Физ. мезомеханика. 2004. Т. 7. № 2. С. 71.
398. *Немировский Ю.В., Янковский А.П.* Эффективные физико-механические характеристики композиций, однонаправленно-армированных моноотропными волокнами. Модель армированной среды // Изв. вузов. Строительство. 2006. № 5(569). С. 16.
399. *Hashin Z.* Thermoelastic Properties and Conductivity of Carbon/Carbon Fiber Composites // *Mech. Mater.* 1990. V. 4. P. 293.
400. *Grediac M., Pierron F., Zhavoronok S.I.* Identification of the Through-Thickness Properties of Thick Laminated Tubes Using the Virtual Fields Method // *Int. J. Solids Struct.* 2000. V. 37. № 32. P. 4437.
401. *Takano N., Zako M.* Microscopic Stress Analysis of Heterogeneous Media by Finite Element Mesh Superposition Method // *Trans. Jap. Soc. Mech. Eng.* 2001. V. 67(656). P. 603.
402. *Воробей В.В. и др.* Методологические основы проектирования технологических процессов производства углерод-углеродных композитов для теплонапряженных конструкций // Матер. V Междун. симп. "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред". Ярополец, 1999. С. 56.
403. *Резниченко А.И.* Расчет и неразрушающий контроль приведенных упругих характеристик изделий из композитных материалов. Новочеркасск: Новочерк. политех. ин-т, 1991. 65 с.
404. *Рикардс Р.Б. и др.* Механическое поведение осесимметричных пространственно-армированных элементов конструкций при термосиловом нагружении // Прочность, жесткость и технологичность изделий из композиционных материалов. Тез. докл. 3-й Всес. конф. 1989. С. 173.
405. *Боровков А.И.* Эффективные физико-механические свойства волокнистых композитов. М.: ВИНТИ, 1985. 113 с.
406. *Боровков А.И., Пальмов В.А.* Шесть фундаментальных задач в механике упругих композитов и гомогенизация // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2008. № 4(63). С. 27.

УДК 536.248

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КИПЕНИИ И ИСПАРЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2021 г. О. А. Володин¹ *, Н. И. Печеркин¹, А. Н. Павленко¹

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе, г. Новосибирск, Россия

*E-mail: volodin_o@mail.ru

Поступил в редакцию 25.06.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принят к публикации 14.10.2020 г.

Представлен обзор современных исследований по интенсификации теплообмена (включая подробное рассмотрение российских исследований, зачастую не представленных в зарубежных обзорных работах) с использованием передовых пассивных и полупассивных методов интенсификации. Дано краткое историческое вступление. Рассматриваются исследования по интенсификации кипения и испарения с использованием коммерческих поверхностей, а также перспективных разработок, полученных различными способами модификации: как механическими (деформирующее резание, применение сеточных покрытий и т.д.), так и более ресурсоемкими современными методами и их комбинациями, применяемыми при создании мультимасштабных, бифильных и прочих микро- и наноструктурированных поверхностей и покрытий. Показано, что известные механические способы обработки и новейшие методы структурирования поверхностей позволяют достигать значительных результатов по интенсификации теплообмена. В первую очередь уделяется внимание исследованиям с применением относительно простых и доступных в реализации методов модификации поверхностей, обладающих потенциалом для применения в современном теплообменном оборудовании уже сегодня.

DOI: 10.31857/S0040364421020149

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Механические методы обработки для создания интенсифицирующих поверхностей кипения и испарения

1.1. Применение коммерческих интенсифицирующих поверхностей

1.2. Авторские поверхности, полученные механической обработкой

1.3. Интенсификация кипения и испарения с помощью проволочных/сеточных покрытий

1.4. Применение различных видов орбрения, изменение шероховатости поверхности, влияние материала

1.5. Моделирование кипения и испарения на модифицированных поверхностях

2. Теплообмен на модифицированных поверхностях, полученных комбинированными методами обработки

2.1. Комбинированные методы макро/мезо/микро- и наномодификации поверхности

2.2. Пористые покрытия, микродуговое оксидирование и лазерное спекание

2.3. Влияние смачиваемости поверхности на теплоотдачу

Заключение

Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время передовой тенденцией развития исследований теплообмена при кипении и испарении является изучение интенсификации теплообмена с использованием структурирования теплоотдающей поверхности на различных масштабах (макро/микро/нано), включая комбинированные методы модификации и применение поверхностей с контрастной смачиваемостью. Анализ тематики докладов на профильных международных конференциях (например, 16-й Международной конференции по теплообмену в Пекине “ИТС-16”, 2018 г.) показывает, что значительная часть представленных на них работ посвящена исследованиям интенсификации теплообмена с использованием модифицированных поверхностей. Повышенный интерес к изучению способов интенсификации теплообмена (в первую очередь в режиме кипения) связан с возрастающими требованиями по отводу тепла в современных вычислительных модулях, потребностями силовой электроники, задачами атомной энергетики и т.д. Характерные тепловые

потоки, которые требуется отводить в указанных случаях, имеют величину порядка 100–1000 Вт/см².

Несмотря на то что основная часть методов интенсификации заложена в двадцатом веке, развитие технологий обработки поверхностей и методов измерения характеристик нестационарных процессов, а также возможностей моделирования позволяет проводить современные исследования на принципиально новом уровне, давая, к примеру, возможность детально проследить динамику развития отдельно взятых пузырей при различных физических условиях [1]. Усовершенствованные методы механической обработки поверхности позволяют достигать поразительных значений плотности микроштырьков (до 400 шт. на мм²) [2]. Современные методы плазменного и ионного напылений, химические технологии обработки, а также различные методики создания наноразмерных покрытий и их комбинирование с микротекстурами позволяют создавать принципиально новые типы мультимасштабных структурированных поверхностей, получать недоступные ранее “рекордные” результаты по интенсификации [3].

Поскольку основные методы интенсификации теплообмена известны примерно с середины прошлого века, имеет смысл кратко остановиться на истории развития исследований. Первые эксперименты по интенсификации процесса пузырькового кипения воды в условиях большого объема проведены Якобом и Фрицем в 1931 году¹, и уже тогда использование микроструктурированной медной поверхности с квадратными фрезерованными пазами 0.016 × 0.016 мм с шагом 0.48 мм, а также шероховатой медной поверхности (полученной обработкой пескоструйным аппаратом) позволило добиться приблизительно трехкратного возрастания коэффициента теплоотдачи по сравнению с гладкой поверхностью [4]. Однако выяснилось, что из-за старения текстуры эффект интенсификации начинал снижаться уже через часы и пропадал спустя несколько дней, в результате методика была признана бесперспективной с точки зрения практического применения [5]. Интерес к исследованиям интенсификации кипения с использованием модифицированных поверхностей вернулся в 1950-х годах и был связан с развитием технологий, в частности появлением станков с числовым программным управлением (ЧПУ), что давало возможность автоматизировать процесс и повысить точность обработки материалов, получая поверхности со сложной геометрией. Примерно в это же время начались

активные исследования с применением в теплообменных аппаратах различных хладонов.

Исследования теплообмена при кипении различных жидкостей (в том числе с использованием хладонов) в условиях большого объема на гладких поверхностях также были начаты в 1950-х. Можно упомянуть пионерские отечественные работы Толубинского [6], Лабунцова [7], Даниловой [8], Даниловой и Куприяновой [9, 10], Поволоцкой [11], Куприяновой [12], Гогонина [13], Ягова и Лабунцова [14], а также работы Зубера [15], Янга [16], Бергласа и Розенау [17], обеспечившие получение большого массива опытных данных по теплоотдаче и способствовавшие развитию приближенной теории теплообмена при пузырьковом кипении и разработке теплообменников погружного типа. В качестве итога названных выше отечественных исследований можно назвать выход в 1973 г. в печати первого издания книги Даниловой и др. “Теплообменные аппараты холодильных установок” [18], в которой была собрана максимально полная информация по теории теплообмена, конструкциям и методикам расчета теплообменных аппаратов, применяемых в холодильной технике.

Уже в первых работах, посвященных исследованию теплообмена при кипении жидкостей на шероховатых, оребренных и пористых поверхностях (Якоб и др. [4, 19], Уэстуотер [20], Кларк и др. [21], Курихара, Майерс [22], Антуфьев, Гусев [23], Дюдин [24], Данилова, Бельский [25], Николаев, Токалов [26], Кузма-Кичта и др. [27] и т.д.), было показано, что интенсификация теплообмена при кипении связана с появлением дополнительных центров парообразования, и установлено, что увеличение количества центров приводит к снижению температурного напора закипания. Применение хладонов в качестве рабочей жидкости позволило уменьшить остроту проблемы, связанной со снижением эффективности микроструктурированных поверхностей при их длительном использовании.

Оглядываясь на исследования, проведенные в период 1950-х–2000-х гг., с точки зрения разработки практических приложений (в первую очередь совершенствования конструкций теплообменников), можно проследить переход от изучения кипения в “большом объеме” к более прикладным исследованиям кипения на гладкотрубном пучке и далее к исследованиям по интенсификации кипения за счет применения различных покрытий (металлизация, очехление, оребрение и т.д.). В качестве очередной вехи в отечественных исследованиях можно указать появление монографии Гоголина и др. [28] “Интенсификация теплообмена в испарителях холодильных машин”, в которой были собраны пионерские на момент публикации решения в области интенсификации

¹ Строго говоря, первой работой по интенсификации теплообмена, по-видимому, можно считать классическую работу Джоуля 1861 г. по конденсации пара на наружной стенке трубы, обмотанной по спирали проволокой.

фикации теплообмена при кипении. Результаты проведенных за указанный период исследований по интенсификации теплообмена, связанных с различными практическими приложениями: от разработки компактных теплообменников до охлаждения электронных устройств, — представлены также в известных работах и монографиях Антуфьева, Гусева, [23]; Вилемаса, Воронина, Дзюбенко, Дрейцера [29]; Калинина, Дрейцера, Коппа, Мякочина [30], а также Тоума [31], Уэбба [32], Бергласа [33] и др. Согласно статистике, приведенной Бергласом и соавторами в [34], к концу минувшего века число ежегодных публикаций по интенсификации теплообмена составляло около 350 в год.

В совокупности упомянутые исследования заложили прочные основы для дальнейшего изучения методов интенсификации теплоотдачи и повышения критического теплового потока, а полученные в них результаты остаются актуальными по сей день.

С 2000 года и по настоящее время по теме интенсификации опубликованы десятки новых обзорно-аналитических статей и монографий: Бэдждана, Крауса [35]; Тоума [36]; Уэбба [37]; Рибатски, Якоби [38]; Дзюбенко, Кузма-Кичты, Леонтьева, Федика, Холпанова [39]; Попова, Махянова, Гуреева [40]; Овсянника [41]; Аттингера и др. [42]; Бхавнани и др. [43]; Маккарти и др. [44]; Кима и др. [45]; Шоджайна, Кошара [46]; Павленко и др. [47]; Сургаева и др. [48]; Гогонина [49]; Лиэн, Мудавара [50] и т.д.

В монографии Бэдждана и Крауса [35] кратко описаны принципы интенсификации теплообмена, рассмотрены методы интенсификации, используемые при различных условиях теплообмена (однофазные потоки, кипение, конденсация), показаны примеры структурированных поверхностей кипения, полученных с помощью разных методик обработки (механической обработки, формовки, осаждения частиц и т.д.). Приведено сравнение кривых кипения и коэффициентов теплоотдачи, полученных на различных модифицированных поверхностях кипения (см. главы 9, 14 Дж.Р. Тоума и Р.М. Манглика в [35]). Близким по содержанию к указанным главам [35] является работа Тоума [36].

В монографии Попова и др. [40], содержащей обширное историческое введение с большим числом технических иллюстраций, дан подробный обзор исследований по интенсификации теплообмена в условиях однофазной конвекции при кипении (в том числе на микро- и наноструктурированных поверхностях) и конденсации. Описаны физические основы интенсификации теплообмена, рассмотрены многочисленные примеры промышленного применения различных методов интенсификации. Авторами отмечается

противоречивость полученных в современных исследованиях результатов по интенсификации теплообмена. В качестве важного вывода указывается, что “при производстве в России теплотехнического оборудования редко используются другие способы интенсификации помимо развития поверхности за счет различного типа оребрения. Необходимы популяризация методов интенсификации на основе дальнейшего анализа мирового опыта, технико-экономических обоснований внедрения интенсификаторов теплообмена в существующем оборудовании и создание новых образцов оборудования с изначально заложенными в проект решениями по интенсификации теплоотдачи”.

Овсянником в монографии “Моделирование процессов теплообмена при кипении жидкостей” [41] обобщены и систематизированы результаты экспериментальных и теоретических исследований по интенсификации теплообмена при кипении на гладких и развитых горизонтальных пучках труб, включая большой пласт работ, посвященных исследованию кипения жидкости на трубах с пористыми покрытиями (см. [27, 51–54] и др.). Приведены результаты экспериментальных исследований автора по теплообмену при кипении хладона R134a на гладких изотермических и оребренных неизолированных поверхностях для условий испарителей теплонасосных и холодильных установок. Предложена модель теплообмена при кипении на неизолированной оребренной поверхности, при решении которой получены соотношения, позволяющие определять интенсивность теплоотдачи без привлечения экспериментальных данных. Единственное замечание, которое можно адресовать данной, несомненно полезной, охватывающей большое число исследований работе, связано с тем, что в ней в основном цитируются и обобщаются исследования 70-х и 80-х годов.

В обзорной работе Маккарти и др. [44] описаны используемые материалы, методы создания и схемы производства микро- и наноструктурированных поверхностей, предназначенных для интенсификации межфазного теплообмена, включая процессы напыления тонкопленочных покрытий, литографии и травления (рассматриваются как методы создания нанопокровов с подложкой, так и без нее). Кроме того, авторами анализируются методы создания комплексных, иерархических и гетерогенных структурированных поверхностей с использованием современных технологий.

Аттингером и др. [42] также рассматриваются многочисленные методы модифицирования поверхностей и различные типы современных интенсифицирующих структур с характеристиками от нано- до сантиметрового (т.е. “макро”) мас-

штаба. На основе проведенного обзора делается вывод о том, что оптимальные поверхности должны учитывать конкретные особенности межфазного теплообмена и в этом смысле соответствовать одному из следующих пунктов:

- быть мультимасштабными (учет мультимасштабности процесса теплообмена);
- обладать неоднородной смачиваемостью (учет двухфазной природы фазового перехода);
- быть адаптивными (учет развития переходных процессов и смены режимов теплообмена).

В обзоре Кима и др. [45] рассмотрены современные исследования по интенсификации процесса кипения на микро- и наноструктурированных поверхностях. Описание имеющихся в литературе результатов разбито авторами по разделам в зависимости от применяемых способов обработки поверхности: механического, нанесения покрытий, химической обработки (оксидирование, травление и т.д.) или применения микро/наноэлектромеханических технологий (в том числе для создания мультимасштабных поверхностей), — и систематизировано в таблицах. К сожалению, в сводных таблицах не приводится информации о полученной в цитируемых работах интенсификации. В обзоре также представлены современные модели расчета критического теплового потока (КТП) для микро- и наноструктурированных поверхностей.

Монография Павленко и др. [47] посвящена исследованиям теплообмена при испарении и кипении в стекающих пленках низкокипящих жидкостей на гладких и структурированных поверхностях. В работе описаны результаты экспериментального исследования гидродинамики и теплообмена при течении пленок азота на гладких поверхностях, а также приведены данные о влиянии различных видов структурирования поверхности на теплообмен и гидродинамику пленочного течения маловязких жидкостей (хладоны и их смеси). Предложена модель расчета КТП для стекающих по гладкой поверхности пленок жидкости. Показано, что простые в изготовлении сеточные покрытия могут способствовать интенсификации теплообмена в режиме испарения пленок жидкости. Значения КТП для исследованных авторами поверхностей с ромбовидной текстурой и сеточными покрытиями в области умеренных чисел Рейнольдса (Re) также заметно превышают значения КТП для гладкой и оребренной поверхностей.

В первой части работы Суртаева и др. [48] представлен детальный обзор исследований, посвященных использованию микро- и наномодифицированных поверхностей и покрытий для интенсификации теплообмена и повышения КТП при кипении жидкости. Во второй части работы авторами рассмотрены основные методы созда-

ния микро- и наноструктурированных поверхностей. В частности, отмечено, что наилучшие показатели при кипении жидкости на рассмотренных микроструктурированных поверхностях наблюдались на пористых покрытиях, полученных методом спекания металлических частиц.

Авторами Лиэн и Мудаваром [50] проведен подробный обзор современных исследований по интенсификации теплоотдачи в условиях большого объема с использованием плоских теплоотдающих поверхностей, структурированных на макро/микро- и наномасштабе, проанализированы также результаты мультимасштабного структурирования поверхности и модификации ее смачиваемости. Показано, что рассмотренные известные методы обработки (нанесение шероховатости, применение металлических покрытий высокой пористости, оребрение и т.д.), как и ультрасовременные методы структурирования поверхностей (включая гибридные техники макро/микро- и наномодификации), ведут к значительному увеличению коэффициента теплоотдачи и критического теплового потока.

Не останавливаясь подробно на всех перечисленных выше обзорных работах и монографиях, опубликованных в первые декады 2000-х, можно заключить, что исследование интенсификации теплообмена с использованием модифицированных поверхностей является одним из наиболее востребованных направлений в теплофизике и теплотехнике.

В предлагаемом обзоре наряду с исследованиями по интенсификации кипения в условиях большого объема с помощью пассивных методов также рассматриваются исследования интенсификации кипения и испарения в стекающих пленках жидкости (их можно отнести к так называемым полупассивным методам интенсификации²), актуальность которых в первую очередь связана с перспективами перехода от погружных к более экономичным и эффективным пленочным теплообменникам. Описание механизма пузырькового кипения в стекающих пленках, как и способы его интенсификации, могут быть в значительной мере заимствованы из исследований для большого объема (с учетом характерных особенностей пленочного течения). Но интенсификация испарения в стекающих пленках происходит за счет роста вклада конвекции, связанного с развитием теплообменной поверхности и сопутствующим воздействием на гидродинамику течения (турбулизация потока жидкости в пристенной области). В части современных работ также учитывается вклад испарения микрослоя менис-

² Поскольку необходимо использование насоса для поддержания требуемого уровня жидкости в баке постоянного уровня.

ков, образующихся при течении пленки жидкости по микрорельефу.

В обзоре выполнен также анализ современных исследований по интенсификации теплообмена при кипении и испарении жидкостей на модифицированных поверхностях, включая краткое рассмотрение наиболее перспективных методов модификации теплообменных поверхностей.

1. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ КИПЕНИЯ И ИСПАРЕНИЯ

Доступными для широкого применения и при этом эффективными в плане интенсификации теплоотдачи при кипении и испарении являются различные промышленные и авторские способы создания микроструктурированных двух- и трехмерных поверхностей с применением накатки, фрезерования, резания и прочих методов механической обработки материалов (включая использование проволочных/сеточных покрытий), увеличивающих площадь, пористость и шероховатость теплообменной поверхности.

Вернувшийся в 1950-х гг. интерес к исследованиям по интенсификации кипения с помощью модифицированных поверхностей привел к регистрации в 1970-х гг. серии патентов на структурированные поверхности кипения, полученные с помощью механической обработки и имеющие воспроизводимую микроструктуру (последнее является немаловажным фактором для промышленного производства), такие как Thermoexcel-E [55], GEWA-T [56], Turbo-B [57] и т.д. Это положило начало “буму” разработки и применения в промышленных масштабах интенсифицирующих поверхностей кипения (а также испарения/конденсации) различной геометрии. Эволюция интенсифицирующих поверхностей хорошо видна при сравнении свойств запатентованных в разные десятилетия коммерческих труб: в 1997 году авторами Торсом и др. [58] был зарегистрирован патент на поверхность Turbo-VIII, которая была на 70% эффективнее, чем первоначально разработанная версия Turbo-B [57], при этом теплоотдача Turbo-B уже в три раза превышала теплоотдачу для гладкой поверхности [59]. Это достаточно высокие показатели.

Примерно в это же время (1996 г.) был зарегистрирован патент Зубкова и Овчинникова [60], описывающий разработанный российскими учеными метод создания микроструктурированных поверхностей с помощью прецизионной механической обработки — так называемый метод деформирующего резания (МДР). Позже в 2007 и 2013 гг. были зарегистрированы совместные патенты Торса и Зубкова [61, 62], описывающие усовершенствованную методику обработки по-

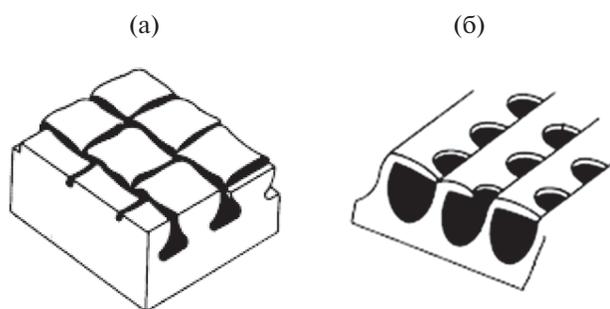


Рис. 1. Схематическое изображение поверхностей, интенсифицирующих процесс кипения: Turbo-B (а) и Thermoexcel-E (б), см. патенты [55, 57].

верхностей МДР. Процесс совершенствования механических методов прецизионной обработки пластических материалов продолжается в настоящее время [2].

Ниже рассмотрены экспериментальные и обобщающие работы по интенсификации теплообмена с использованием как известных коммерческих труб³, получивших к настоящему времени широкое распространение, так и разработанных авторами (т.е., как правило, не имеющих запатентованных наименований и технологий воспроизводства) модифицированных поверхностей.

1.1. Применение коммерческих интенсифицирующих поверхностей. В [63] измерялись коэффициенты теплоотдачи (КТО) при кипении хладонов HCFC22, HFC134a, HFC125 и HFC32 на низкоробристой трубе, а также коммерческих трубах Turbo-B и Thermoexcel-E (рис. 1а, 1б) при их горизонтальной ориентации в условиях свободной конвекции. Длина труб составляла 152 мм, внешний диаметр — 18.6–19 мм, эксперименты проводились при температуре насыщения 7°C. Тепловые потоки изменялись в диапазоне 10–80 кВт/м². Параметры структур тестируемых труб приведены в табл. 1. Диапазоны увеличения коэффициента теплоотдачи при кипении на низкоробристой трубе, Turbo-B и Thermoexcel-E составили соответственно 1.09–1.68, 1.77–5.41 и 1.64–8.77 раз.

В работе Кристианса и Тоума [64] сравниваются полученные опытные данные при кипении в большом объеме и в стекающих пленках для современных интенсифицирующих труб Turbo-B5

³ Базовым методом создания коммерческих интенсифицирующих труб является накатка ребер с использованием блока накатных роликов (так называемые радиальная или поперечно-винтовая прокатка). Ключевыми производителями оребренных труб являются Salem Tube, Tulsa Fin Tube, Wolverine Tube Inc., Fintube (США), Wieland Thermal Solutions (Германия), Profins, AESSEAL (Великобритания), Hitachi (Япония) и др. В России технологическое оборудование для накатывания ребер на трубах разрабатывается в ОАО АХК “ВНИИМЕТМАШ им. А.И. Целикова” (Москва).

Таблица 1. Характеристики модифицированных труб [63]

Труба	Гладкая	Низкорребристая	Turbo-B	Thermoexcel-E
Ребер/м (ребер/дюйм)	—	1023 (26)	1653 (42)	1929 (49)
Высота ребер (мм)	—	1.21	0.44	0.49

(Wolverine Tube Inc.) и Gewa-B5 (Wieland Thermal Solutions) с использованием хладонов R134a и R236fa. Авторами проводились эксперименты как на одиночной горизонтальной трубе, так и на пучках труб. Пленочное число Рейнольдса изменялось в диапазоне 0–3000. Получено увеличение коэффициента теплоотдачи в стекающих пленках по сравнению с условиями большого объема как для одиночной трубы, так и пучка труб примерно в 1.5–2 раза в зависимости от применяемого хладона и типа модифицированной трубы (рис. 2). На основе полученных результатов авторы делают вывод, что большие значения пленочного коэффициента K_{ff} , как правило, наблюдаются при больших тепловых потоках и связывают это со снижением производительности, наблюдаемым при повышении тепловой нагрузки при кипении в большом объеме, не отмеченном для стекающих пленок. Значения КТП, найденные для трубы Gewa-B5 в [64], близки к ранее полученным данным для Gewa-B4 [65], то же верно и для трубы Turbo-B5 при сравнении с данными для поверхности предыдущего поколения Turbo-EDE2 [65].

В работе Чена [66] описаны результаты экспериментального исследования пузырькового кипения хладона R123 на интенсифицирующей поверхности — горизонтально ориентированной трубе с трехмерной микроструктурой, произведенной Wolverine Tube, Inc. (рис. 3). Эксперименты проводились в условиях свободной конвекции

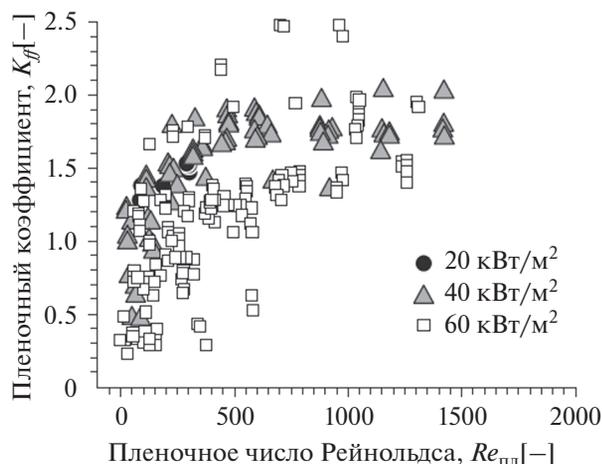


Рис. 2. Зависимость коэффициента увеличения теплоотдачи K_{ff} от числа Рейнольдса (Turbo-B5, $T_{нас} = 5^\circ\text{C}$, тестовая жидкость — R236fa) [64].

при трех значениях давления, соответствующих температурам насыщения: 4.4, 11.1 и 17.8°C. Наименование трубы и характеристики ее микроструктуры авторами не указаны. Сообщается об увеличении теплоотдачи при кипении на модифицированной трубе по сравнению с эталонной гладкой от шести до десяти раз.

Ли и другими [67] проводились экспериментальные исследования теплообмена при испарении пленок, стекающих по пакету из шести горизонтальных модифицированных труб в условиях вакуума. Были протестированы новые интенсифицирующие трубы двух типов: Turbo-SAB (с количеством штырьков 19 и 26 шт./дюйм) и

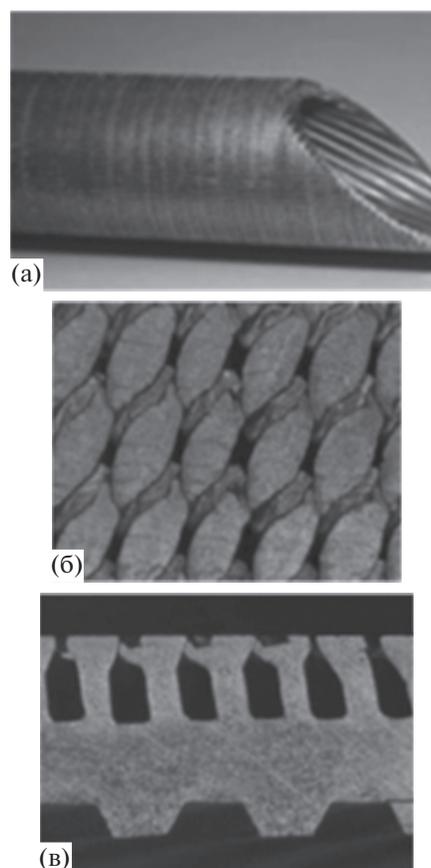


Рис. 3. Снимки экспериментальной трубы: (а) — сегмент трубы, демонстрирующий ее наружную и внутреннюю поверхности; (б) — увеличенное изображение наружной микроструктурированной поверхности; (в) — увеличенное изображение поперечного разреза стенки трубы [66].

Korodense при изменении пленочного числа Рейнольдса Re от 10 до 110 (рис. 4). Режим пузырькового кипения не рассматривался. Сообщается, что трубы, имеющие помимо внешней, также внутреннюю структуру (т.е. Korodense), показали наилучшие результаты по теплоотдаче при испарении. В работе также предложены корреляции для расчета КТО и величин интенсификации для модифицированных труб, описывающие полученные опытные данные с точностью $\pm 30\%$ ⁴.

В обобщающей работе Хуана (Heat Transfer Research Inc.) [68] предложены полуэмпирические корреляции, описывающие с точностью $\pm 25\%$ данные по кипению на большом количестве известных промышленных поверхностей, произведенных Wieland Thermal Solutions (GEWA-SE, GEWA-T, GEWA-TX, GEWA-TX19, GEWA-TWX, GEWA-YX26, GEWA-B, GEWA-PB и GEWA-B5), Wolverine Tube, Inc. (Turbo-B, Turbo-BII LP, Turbo-BII HP и Turbo-B5) и Hitachi (Thermoexcel-E). Тестовые жидкости включают широко используемые хладоны: R11, R12, R22, R113, R123, R236fa и R134a так же, как и углеводороды, в том числе изопропиловый спирт, пропан, пентан и п-ксилол. Опытные данные, разбитые авторами на две группы по типу зависимости теплоотдачи от теплового потока, покрывают диапазон приведенных давлений от 0.011 до 0.222 и тепловых потоков от 0.13 до 446.5 кВт/м². Полуэмпирические корреляции, предложенные в [68], имеют следующий вид:

$$h_{nb1} = 180 \left(\frac{\lambda'}{\Lambda^*} \right) \left(\frac{q\Lambda^*}{\lambda' T_s} \right)^{0.36} \left(\frac{\rho''}{\rho'} \right)^{0.3} \left(\frac{P_{fin}}{\Lambda^*} \right)^{-0.2} \left(\frac{\delta_{gap}}{\Lambda^*} \right)^{-0.5}, \quad (1)$$

$$h_{nb2} = 0.35 \left(\frac{\lambda'}{\Lambda^*} \right) \left(\frac{q\Lambda^*}{\lambda' T_s} \right)^{-0.05} \left(\frac{L(\Lambda^*)^2}{\alpha'^2} \right)^{0.2} \times \left(\frac{\rho''}{\rho'} \right)^{0.3} \left(\frac{P_{fin}}{\Lambda^*} \right)^{-0.2} \left(\frac{\delta_{gap}}{\Lambda^*} \right)^{-0.5}. \quad (2)$$

Здесь λ' – теплопроводность жидкости, q – плотность теплового потока, L – теплота парообразования, α' – температуропроводность жидкости, T_s – температура насыщения, ρ – плотность, P_{fin} – шаг микроорезбрения, δ_{gap} – межреберный паз, $\Lambda^* = \left(\frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')} \right)^{0.5}$ – характерный масштаб, используемый автором.

⁴ В данном обзоре не рассматриваются подробно многочисленные исследования по применению модифицированных труб (зачастую имеющих также внутреннюю структуру поверхности) в трубчатых теплообменниках. Детальное рассмотрение таких работ, как и существующих зависимостей для расчета коэффициента теплоотдачи при различных режимах орошения трубного пакета, – предмет отдельных обзорно-аналитических работ.

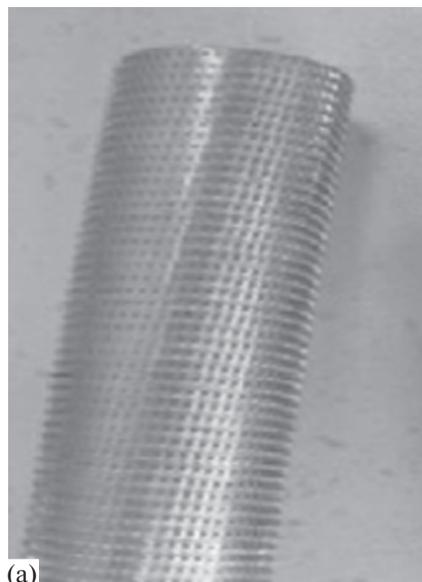


Рис. 4. (а) – Turbo-CAB (19 шт/дюйм), (б) – Korodense [67].

Согласно [68], корреляция (1) описывает данные, полученные для поверхностей, имеющих классическую зависимость КТО от теплового потока (КТО возрастает с ростом теплового потока, как в случае гладкой поверхности), это касается, например, поверхностей GEWA-T и Turbo-B. Корреляция (2) предложена для описания данных, полученных на современных поверхностях, таких как GEWA-B5 и Turbo-B5, коэффициент теплоотдачи для которых остается постоянным либо слабо уменьшается с ростом теплового потока.

Исследования теплообмена при кипении и испарении жидкостей на коммерческих интенсифицирующих поверхностях также проводились в работах [65, 69–72] при различных числах труб в пакете, их ориентации, характеристиках текстуры поверхности и условиях проведения эксперимента.

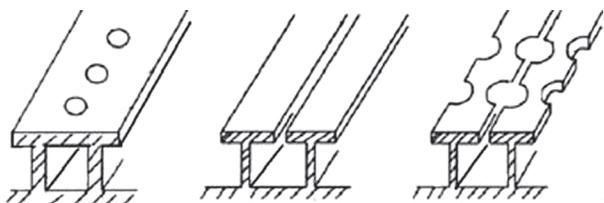


Рис. 5. Геометрия интенсифицирующих поверхностей с полужакрытыми полостями [73].

1.2. Авторские поверхности, полученные механической обработкой. Кимом и Чоем [73] исследовались интенсифицирующие трубы различной конфигурации с полужакрытыми порами и тоннелями, полученные на базе микроорезренных труб с помощью резания и уплощения накаткой (рис. 5). Геометрия исследуемых авторами труб близка к геометрии трубы Turbo-B. Три типа структур (см. рис. 5) с диаметром пор 0,2, 0,23 и 0,27 мм тестировались при кипении различных хладагентов (R11, R123 и R134a) для подбора оптимального сочетания размера пор и жидкости. Для R134a максимальное значение КТО было получено для размера пор 0,27 мм. Для R11 и R123 оптимальный размер пор был равен 0,23 мм. Теплообменные характеристики исследуемых микроструктурированных труб оказались сравнимыми с характеристиками известных коммерческих поверхностей. При тепловом потоке 4 Вт/см^2 и температуре насыщения $4,5^\circ\text{C}$ коэффициент теплоотдачи исследуемых в работе труб был, соответственно, в шесть с половиной (для R11), шесть (для R123) и пять (для R-134a) раз выше, чем коэффициент теплоотдачи для гладкой поверхности.

В работах [74, 75] проводились экспериментальные исследования интенсификации теплообмена при испарении R11, воды и водно-солевых смесей на гладкой горизонтальной трубе, а также пучках горизонтальных структурированных труб двух типов: низкорезренной трубе и структурированной трубе с трехмерной текстурой. Результаты исследования показали, что поверхность с трехмерной текстурой может заметно интенсифицировать теплообмен, давая во всем исследованном диапазоне изменения тепловых потоков результаты по увеличению теплоотдачи, сопоставимые с коммерческими интенсифицирующими трубами GEWA-T, GEWA-TE и GEWA-HF. Показана возможность трехкратной интенсификации коэффициента теплоотдачи (в зависимости от режима теплообмена) на структурированной трубе по сравнению с гладкой трубой для воды и водно-солевых смесей и увеличения КТО для R11 в 7–10 раз.

Авторы [76, 77] исследовали теплообмен с применением горизонтальных структурированных медных труб четырех типов (с внешней и

внутренней текстурой), отличающихся микрохарактеристиками (внешний вид исследованных труб подобен трубе, изображенной на рис. 3). В качестве рабочих жидкостей применялись хладагенты R134a, R123, R32 и R410A. Авторами исследовано влияние расхода жидкости на теплоотдачу при пленочном течении хладагентов на пакетах интенсифицирующих труб. Проведено сопоставление полученных результатов по теплоотдаче для различных хладагентов. В частности, показано, что для всех исследованных типов труб R134a обеспечивает примерно в два-три раза больший коэффициент теплоотдачи, чем R123.

В качестве конкурентоспособного отечественного метода создания интенсифицирующих теплообменных поверхностей можно назвать упомянутый выше МДР. Это доступный и эффективный метод прецизионной механической обработки пластичных материалов, основанный на подрезании поверхностного слоя материала заготовки и последующей его деформации с формированием макро- и микрорельефа в виде ребер, шипов, ячеек или резьбовых профилей. Он дает возможность создавать сложные поверхности для интенсификации теплообмена при кипении (рис. 6а) с увеличением площади обрабатываемой поверхности до 12 раз (см. [61, 62, 78, 79]), а с учетом нового патента Зубкова, Битюцкой [2] и вплоть до 48 раз, позволяя создавать сверхплотные микроштырьковые структуры с количеством штырьков до 400 шт./мм кв. (рис. 6б). Подробное описание метода приведено в [80].

Интенсификация кипения воды в условиях свободной конвекции на структурированных поверхностях, полученных МДР, исследовалась в работах Щелчкова и др. [81], Попова и др. [82] и еще ряде работ данной исследовательской группы. Авторами разработано и подготовлено с использованием МДР большое количество экспериментальных участков с различными двух- и трехмерными микротекстурами. Наибольшее увеличение коэффициентов теплоотдачи (в 4–6 раз [81]) и критических тепловых потоков (до шести раз [81, 82]) получено на поверхностях с трехмерным микроорезрением, имеющих зазоры шириной 120–180 мкм при высоте ребер 340–570 мкм и продольном шаге орезрения 240–400 мкм.

В работе Антоненковой и др. [83] представлены результаты испытаний теплонасосной установки (ТНУ), в испарителе и конденсаторе которой были установлены пучки труб, обработанных по технологии деформирующего резания. Произведена оценка повышения эффективности кипения и конденсации фреона в рассматриваемых аппаратах по сравнению с аналогичными процессами на гладких трубах. Показано, что при вынужденном течении хладагента в межтрубном

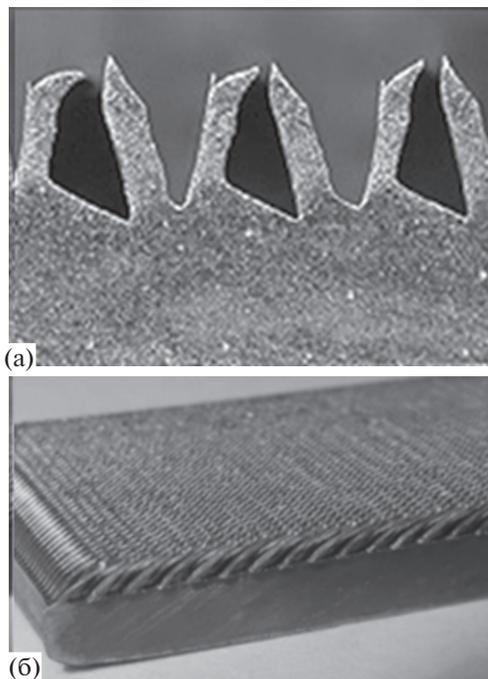


Рис. 6. (а) – микроструктурированная поверхность кипения, полученная МДР [82]; (б) – сверхплотная микроштырьковая структура, полученная МДР, патент Зубков, Битюцкая [2].

пространстве испарителя коэффициенты теплоотдачи при кипении возрастают в 3–5 раз, а при конденсации пара на ошпорованной поверхности – в 9–21 раз по сравнению с гладкими трубами. Причиной столь существенного повышения эффективности теплоотдачи конденсирующегося фреона может служить появление капиллярного эффекта на пучке труб конденсатора вследствие особенностей макрорельефа поверхности.

В работе Володина и др. [84] исследовались два типа структур тепловыделяющей стенки, полученных МДР: микрообребрение с полузакрытыми подповерхностными порами (для интенсификации кипения) и микроштырьковые структуры (развитие поверхности для интенсификации испарения). В качестве рабочей жидкости использовалась смесь хладонов R114/R21. Течение пленки бинарной смеси осуществлялось по наружной поверхности вертикальных обогреваемых цилиндров в ламинарно-волновом режиме. Схематическое изображение МДР-структуры с полузакрытыми порами и наблюдаемая картина развитого пузырькового кипения на ней, а также сравнение с кипением на гладкой поверхности при одинаковых тепловых потоках и сопоставимых расходах жидкости отражены на рис. 7.

Авторами показано, что поверхности с полузакрытыми полостями имеют преимущество в интенсификации теплоотдачи в режиме кипения (интенсификация КТО – до четырех раз по сравнению с гладкой поверхностью), в то время как микроштырьковые структуры способствуют увеличению теплоотдачи в режиме испарения (до двух раз по сравнению с гладкой поверхностью). Продемонстрировано значительное снижение температурного напора закипания на обоих типах поверхностей. Наибольшие значения по интенсификации кипения получены на микроструктурированной поверхности с шагом обребрения 100 мкм, высотой ребер 220 мкм и шагом продольной накатки 318 мкм. На рис. 8а приведено сравнение опытных данных [84] с результатами для интенсифицирующих коммерческих поверхностей GEWA-K19 и GEWA-T19D, полученными при кипении R-113 в большом объеме Аюбом, Берглсом [69, 85]. На рис. 8б представлено сравнение результатов по теплоотдаче, полученных

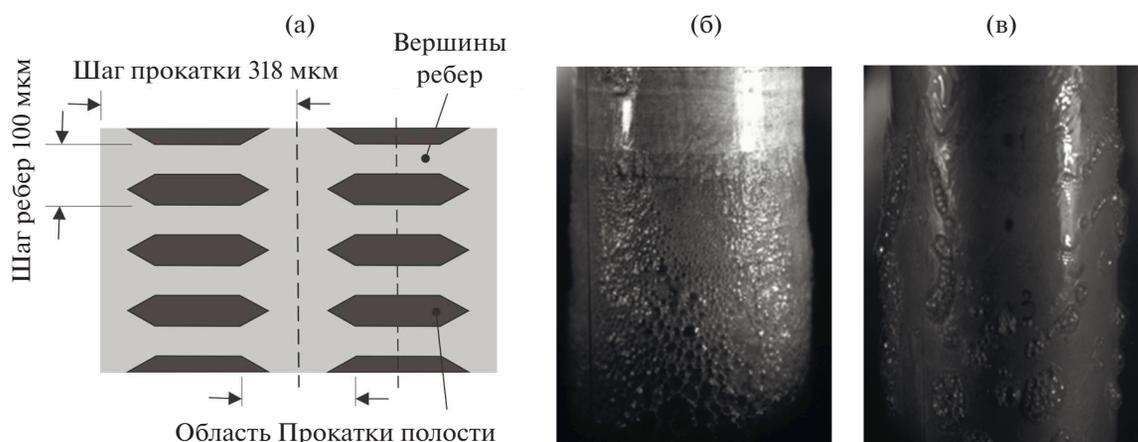


Рис. 7. (а) – пропорциональное реальным размерам изображение МДР-структуры с полузакрытыми полостями (вид сверху); (б) – кипение смеси R114/R21 на структурированной МДР-поверхности ($Re_{пл} = 370$, $q = 3.5$ Вт/см²); (в) – кипение R114/R21 на гладкой поверхности ($Re_{пл} = 320$, $q = 3.5$ Вт/см²), [84].

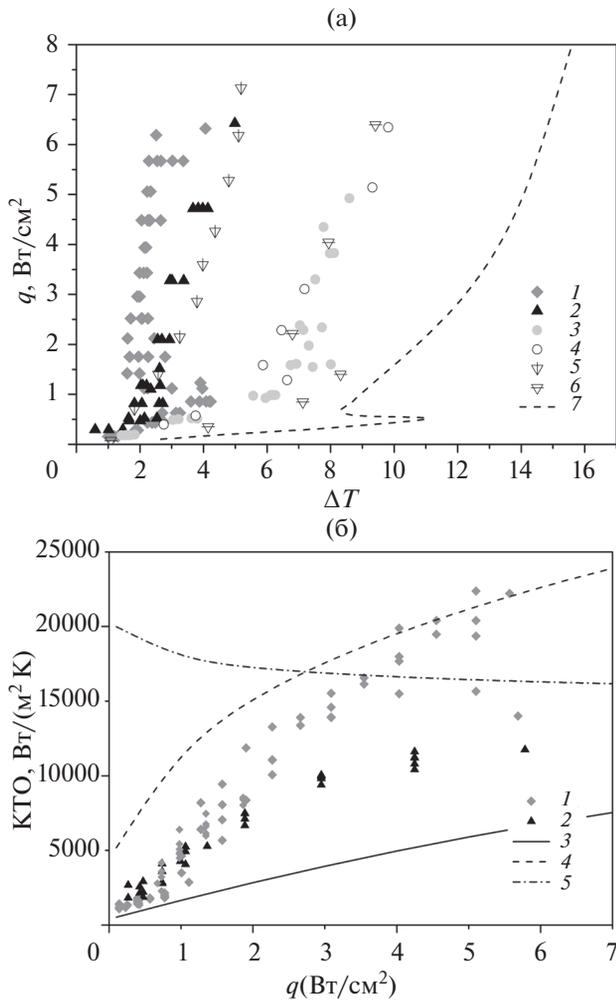


Рис. 8. Сравнение опытных данных для МДР-поверхностей с данными для GEWA-K19 и GEWA-T19D [69] (а): 1–3 – средний, большой и малый размер пор МДР-поверхностей; 4 – гладкая труба (стекающие пленки); 5–7 – GEWA-T19D, GEWA-K19 и гладкая труба (большой объем) [69]; (б) – сопоставление данных для МДР-поверхностей с расчетом по корреляциям, предложенным в [68]: 1, 2 – средний и большой размер пор; 3 – корреляция Гогонина из [86], описывающая опытные данные [84] для гладкой поверхности; 4, 5 – корреляции (1) и (2) [68].

для МДР-поверхностей с полузакрытыми порами с приведенными выше зависимостями (1), (2) из [68], обобщающими данные для коммерческих интенсифицирующих поверхностей. Видна корреляция между полученными опытными данными для наиболее эффективной МДР-поверхности с расчетом по формуле (1) при выборе расчетных параметров МДР-структуры: $P_{fin} = 200$ мкм и $\delta_{gap} = 100$ мкм. Опытные данные по теплоотдаче для гладкой поверхности были обобщены с помощью расчетной зависимости, предложенной Гогониным в [86].

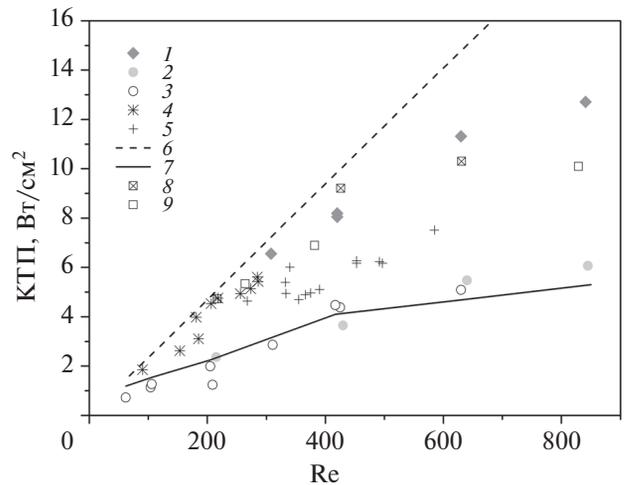


Рис. 9. Зависимость КТП от числа Рейнольдса для различных поверхностей: 1–3 – данные для МДР-поверхностей со средним и малым размером пор, а также для гладкой поверхности [84]; 4, 5 – данные для GEWA-B5 (жидкости R236fa и R134a) [64]; 6 – расчет полного испарения жидкости; 7 – корреляция для расчета КТП для стекающих по гладкой поверхности пленок жидкости [87]; 8, 9 – данные для микроштырьковых МДР-поверхностей (высота штырьков – 250 и 500 мкм).

На рис. 9 приведено сравнение опытных данных по критическому тепловому потоку для МДР-поверхностей с данными, полученными в [64], и расчетными зависимостями. Из графика видно, что значения КТП для МДР-поверхностей до трех раз превышают соответствующие значения для гладкой поверхности, а также КТП [64] для пленок хладонов, стекающих по горизонтальным пучкам труб GEWA-B5 в диапазоне чисел Рейнольдса 300–600. В области умеренных расходов жидкости ($Re \leq 400$) данные по КТП для наиболее эффективной МДР-поверхности (с высотой ребер 220 мкм) близки к расчетной линии полного испарения, что говорит о высокой “устойчивости” микроструктурированных поверхностей с полузакрытыми полостями к развитию кризисных явлений.

Исследования по интенсификации теплообмена с применением модифицированных поверхностей, полученных методом деформирующего резания, также проводились в работах Попова и др. [88], Володина и др. [89–93], Павленко и др. [94], а также Степанова и др. [95].

1.3. Интенсификация кипения и испарения с помощью проволочных/сеточных покрытий. Применение сеточных покрытий является достаточно простым и доступным и в то же время не слишком популярным способом интенсификации теплоотдачи. Тем не менее развитие данного метода в современных экспериментальных работах, как будет показано ниже (например, в [96–98]), поз-

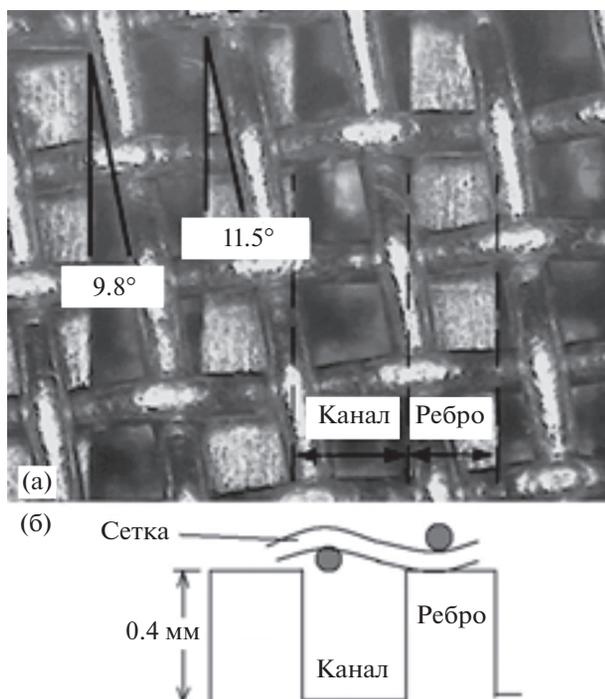


Рис. 10. Комбинированное покрытие (оребрение + сетка) [96]: (а) – фотоснимок, вид сверху; (б) – схематическое изображение, вид сбоку.

воляет добиваться результатов сопоставимых, а в отдельных случаях и превышающих результаты, полученные с применением специализированных коммерческих поверхностей кипения или авторских микроструктурированных поверхностей, полученных более сложными методами.

За период приблизительно с 1975 г. по настоящее время вышло заметное, хотя и не слишком большое количество работ по исследованию влияния на теплообмен сеточных покрытий применительно к различным приложениям – от теплообменных аппаратов до охлаждения микроэлектроники. В этих работах варьируются материал и диаметр проволоки сетки, число слоев покрытия, способы монтажа сеточных покрытий на теплоотдающих поверхностях, а также условия постановки экспериментов. Ниже рассмотрены некоторые из современных исследований с применением сеточных покрытий.

Чьен, Цай [96] исследовали теплообмен при кипении и испарении хладона R245fa на горизонтальных медных модифицированных трубах. Эксперименты проводились как при пленочном течении хладона, так и в условиях большого объема при температурах насыщения 5°C (что актуально для промышленных морозильных установок) и 20°C. Тепловые потоки изменялись в диапазоне от 4.5 до 48.5 кВт/м². Были протестированы оребренная труба с высотой ребер 0.4 мм и частотой оребрения 60 ед./дюйм, а также труба с комбини-

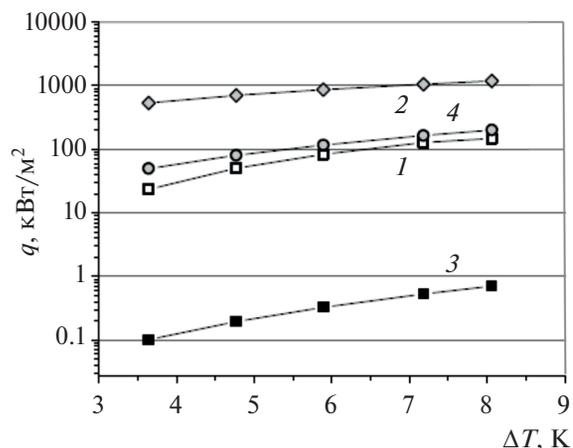


Рис. 11. Экспериментальные данные [97] (1) и результаты расчетов по моделям для двухслойной сетки (2–4): 2 – Нишикава и др. [102], 3 – Ранненберг и Бир [103], 4 – модифицированная модель Сина и Чао [104].

рованной поверхностью – сеточным покрытием поверх микрооребрения (рис. 10). Показано, что для комбинированного покрытия получены четырех- и семикратные значения интенсификации теплоотдачи при кипении в большом объеме хладона R245fa при температурах насыщения 5°C и 20°C соответственно. Авторами также предложены новые корреляции для расчета КТО при испарении в стекающих по гладкой поверхности пленках жидкости как при наличии, так и при отсутствии пузырькового кипения.

В работе Домбек и др. [97] исследовалась интенсификация теплообмена при применении тонких металлических сеток с различным количеством слоев (от одного до четырех). Рабочей жидкостью служил спирт. Авторами достигнута значительная интенсификация теплоотдачи в режиме кипения – около восьми раз (рис. 11), продемонстрировано значительное снижение температурного напора. Показано, что применение четвертого слоя сетки ухудшает теплоотдачу. Приведенные в работе модели, кроме модифицированной модели Сина и Чао [104], не описывают полученных авторами опытных данных.

В работе Чжана и др. [98] с целью интенсификации кипения применялись многослойные медные сеточные покрытия с градиентной пористостью. Обнаружено, что “эффект тяги” (“microchimney effect”), возникающий в градиентных сетках, обеспечивает более быстрый отрыв пузырьков малых диаметров. Исследованная структура дала возможность получить впечатляющие значения КТП – вплоть до 2719 кВт/м² и КТО до 261 кВт/м² К. На рис. 12 приведены фотоснимки градиентных сеточных покрытий, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, а также схемы применяемых авторами по-

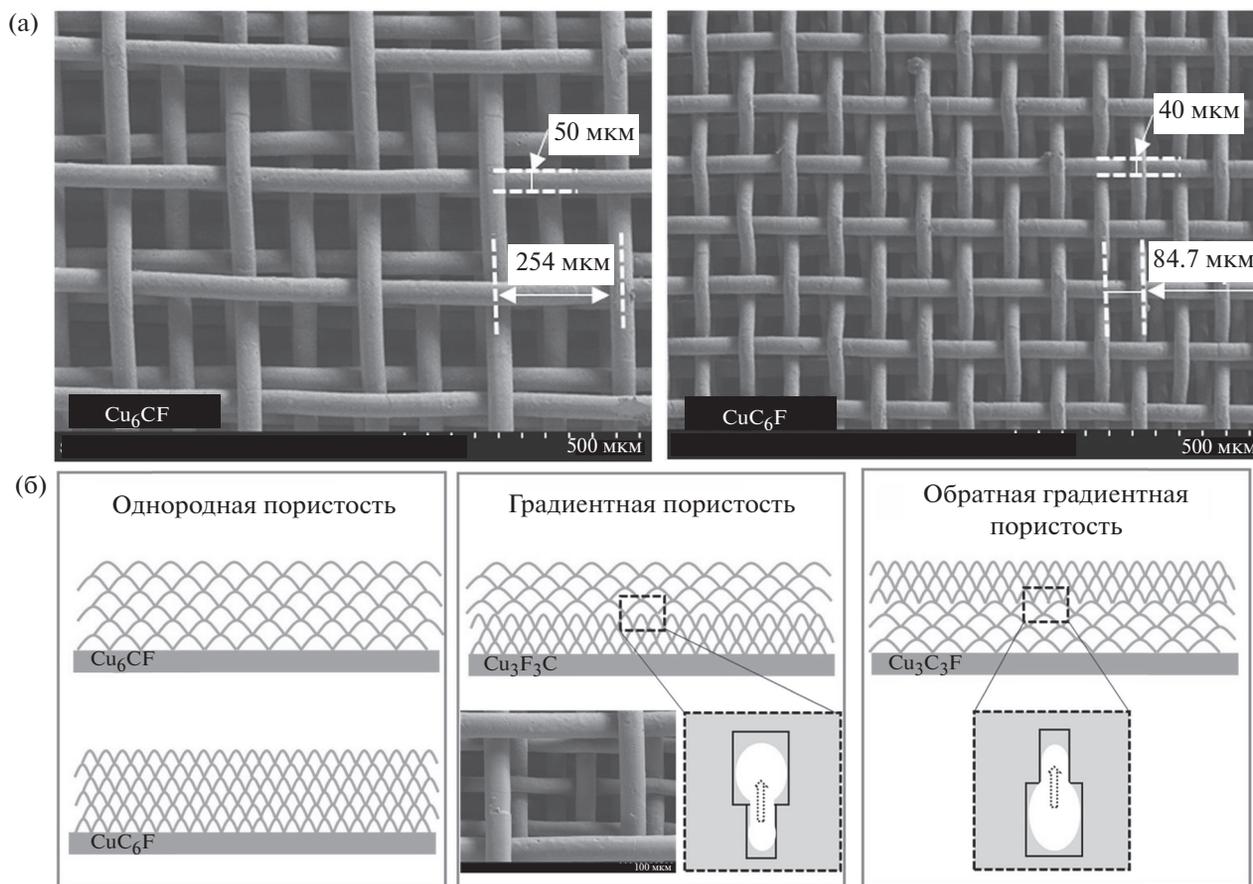


Рис. 12. Фотографии двух типов микросеток (а) и схемы многослойных градиентных сеточных покрытий (б) [98].

крытий. Максимальные увеличения КТО и КТП получены авторами при использовании градиентного покрытия из трех мелких и трех более грубых сеток (наложенных сверху) и составили 6.6 и 3 раза соответственно.

В экспериментальной работе Сальванини и Такуэды [99] авторы исследовали влияние проволочных интенсификаторов на испарение стекающей со спутным потоком газа пленки воды, для чего внутри трубы с внутренним диаметром 51 мм и длиной 1.5 м по периметру было установлено стальное сеточное покрытие прямоугольной формы с диаметром проволоки 0.25 мм. Параметры ячеек сетки авторами не указаны. Результаты измерений показали, что для диапазона изменения входного расхода жидкости 0.72–1 г/с интенсивность испарения пленки воды, благодаря интенсификаторам, увеличивается до трех раз по сравнению с гладкой трубой.

Герлахом и Джоши [100] проводились исследования по интенсификации кипения с использованием диэлектрического фторуглерода PF5060. Эксперименты проводились как в условиях большого объема, так и в геометрически ограниченных условиях, в которых сетка была прикрыта

пластинкой из поликарбоната. Использовались три типа проволочных покрытий (из меди или бронзы) с параметрами 8 проволочек/см (диаметр – 406 мкм), 20 проволочек/см (диаметр – 229 мкм) и 59 проволочек/см (диаметр – 66 мкм). Покрытия припаивались к верхней части медного стержня, представляющей собой площадку $0.9 \times 0.9 \text{ см}^2$. Наибольшее увеличение коэффициента теплоотдачи достигало четырех раз по сравнению с гладкой поверхностью и наблюдалось для покрытия, содержащего 20 проволочек/см.

Франко и другими [101] также исследовалась возможность интенсификации теплообмена за счет применения сеточных покрытий при кипении диэлектрической жидкости R141b в условиях большого объема и при атмосферном давлении. Работа, помимо экспериментальных исследований, содержит аналитическую часть с предложенной В.В. Яговым формулой для расчета КТП

$$q_{cr} = 0.33 h_{LG} \rho_G^{3/4} \left(\frac{\sigma g \Delta \rho}{\rho_L} \right)^{1/4} (1 + L/\Phi)^{1/4}, \quad (3)$$

где h_{LG} – теплота парообразования, L – апертура сетки, Φ – диаметр сетки.

Авторы работы варьировали материал проволоки сетки, ее диаметр, а также размер ячейки и число слоев сеточного покрытия, что позволило им провести систематизированное исследование и прийти к следующим выводам:

- Начало кипения при наличии сеточных покрытий происходит при значительно более низких перегревах, чем на гладкой поверхности.
- КТО значительно возрастает, особенно при низких тепловых потоках (более 100%).
- КТП в большинстве рассмотренных конфигураций превышает значения для гладкой поверхности (вплоть до 40%).

Авторами исследования также наблюдался гораздо более медленный переход к режиму устойчивого пленочного кипения на поверхностях с сеточными покрытиями (до десяти минут) по сравнению с гладкой поверхностью (несколько секунд).

Интенсификация испарения в стекающих пленках жидкости на вертикальной трубе с крупными поперечными интенсификаторами (см. рис. 13а) исследовалась в работе Окесьё и др. [105]. В качестве рабочей жидкости использовались водные смеси с молочным порошком различной концентрации. Максимальная интенсификация составила 2.5 раза по сравнению с данными для гладкой трубы. Печеркиным и др. в [106], а также в последующих работах коллектива [47, 89] были представлены схожие результаты при исследовании интенсификации теплоотдачи с помощью сеточных покрытий с диаметром проволоки (0.4–0.7) мм и размером ячеек (1.6–6) мм (пример используемого покрытия показан на рис. 13б) при испарении стекающих по вертикальным обогреваемым цилиндрам пленок смеси R114/R21. Применение в уже упомянутой работе [84] микроштырьковых поверхностей, полученных МДР и имеющих существенно меньшие характерные размеры (высота штырьков – 150 мкм, шаг – 250 мкм (рис. 13в)), при аналогичных условиях постановки эксперимента также показало двукратное увеличение коэффициента теплоотдачи в режиме испарения стекающих пленок жидкости [84, 107].

1.4. Применение различных видов оребрения, изменение шероховатости поверхности, влияние материала. С помощью относительно простых методов модификации поверхностей (накатка, фрезерование, шлифование) также можно заметно интенсифицировать теплоотдачу при кипении и испарении жидкости и увеличить значения критического теплового потока.

В диссертационной работе Авилес [108] “Экспериментальное исследование испарения в пленках смеси вода–этиленгликоль, стекающих по поверхности с продольными канавками” показано, что при испарении пленки жидкости, стекаю-

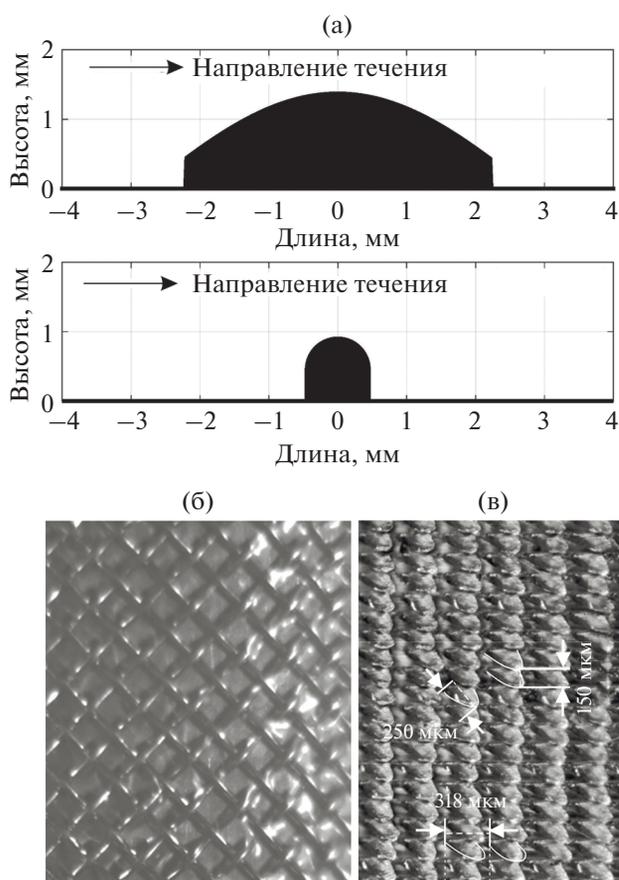


Рис. 13. (а) – интенсификаторы, использовавшиеся авторами [105]; (б) – сеточное покрытие [106]; (в) – микроштырьковая структура [84].

щей по пластине с вертикальными канавками, наблюдается увеличение теплоотдачи до 60% по сравнению с испарением пленки на гладкой пластине. Выявленная интенсификация связывается автором с изменением волновых характеристик пленки: согласно измерению толщины пленки, амплитуда волн на оребренной поверхности гораздо больше, в то время как остаточный слой между крупными волнами гораздо тоньше по сравнению с течением пленки на гладкой поверхности.

Исследования Зайцева и др. [109], проведенные на поверхностях с продольными канавками в условиях недогрева жидкости, показывают, что такие поверхности предотвращают распространение “сухих пятен” по всей тепловыделяющей области, что может существенно затягивать наступление кризиса теплоотдачи. Авторами отмечен рост КТП, достигающий 100%.

В [110] исследовалось кипение хладона R134a в большом объеме на гладкой и микроороберенной поверхностях в диапазоне давлений 6.1–12.2 бар (рис. 14). Основываясь на измерениях локальных температур стенки, авторы предложили описание

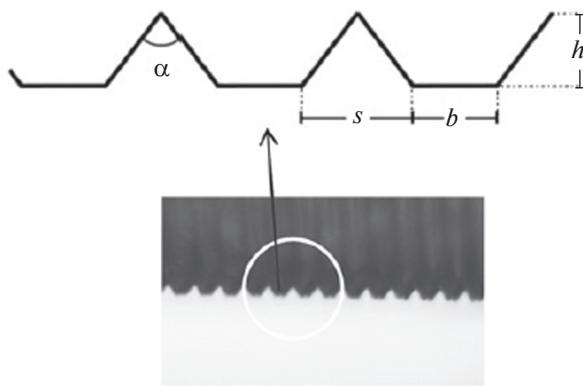


Рис. 14. Микроорребренная поверхность с канавками треугольной формы [110]: высота ребер $h = 148$ мкм, межреберный зазор $b = 172$ мкм, основание ребра $s = 228$ мкм, $\alpha = 75^\circ$.

физического механизма, отвечающего за интенсификацию теплоотдачи благодаря микроребрам. Показано, что теплоотдача для микроорребренной трубы с канавками треугольной формы несколько выше, чем для гладкой. Однако наблюдаемая интенсификация заметна только при относительно высоких тепловых потоках и лишь на нижней части трубы. Это, как предполагают авторы, связано с тем, что при высоких тепловых потоках в нижней части гладкой трубы наблюдается рост крупных пузырей с “сухими пятнами” в их основании, тогда как в случае микроорребренной поверхности часть жидкости продолжает удерживаться в канавках, затягивая развитие кризиса пузырькового кипения.

Еще одним хорошо известным и доступным способом интенсификации кипения является создание шероховатости поверхности, получаемое с помощью пескоструйной обработки, шлифования, химического травления и т.д. Еще в 1962 г. Беренсом [111] сообщалось об увеличении теплоотдачи при кипении на шероховатых поверхностях до 600%. Исследования по уточнению влияния шероховатости на интенсификацию теплообмена в настоящее время продолжают в отдельных работах.

Джонсом и др. [112] изучалось влияние микрошероховатости при кипении воды и FC-77 на микрошероховатых поверхностях, полученных методом электрического разряда, с диапазоном среднего арифметического отклонения профиля R_a 1.08–10.0 мкм. Показано значительное влияние используемой рабочей жидкости на получаемую интенсификацию. Теплоотдача при кипении FC-77 сильнее зависела от степени шероховатости, чем в случае кипения воды. Для FC-77 наиболее шероховатая поверхность показала увеличение КТО на 210% в сравнении с полированной,

тогда как для воды наблюдалась более умеренная интенсификация на 100%.

Применение наношероховатых поверхностей (без комбинирования с другими методами обработки) не дает возможности достичь высоких значений интенсификации. В соответствующих современных исследованиях речь идет скорее об уточнении влияния наноразмерной шероховатости на теплоотдачу. Стоит отметить, что данный вид наномодификации поверхности все еще может быть получен обработкой наждачной бумагой или схожими методами механической обработки. Авторами [113] проводилось исследование влияния наношероховатости поверхности на теплоотдачу при кипении воды в большом объеме. Эталонная гладкая труба имела осредненную величину шероховатости 15 нм, в то время как обработанная труба – 61 нм. Показано, что при изменении ориентации трубы с горизонтальной на вертикальную эффект интенсификации возрастает. Также отмечено, что рост отношения длины трубы к диаметру увеличивает эффект интенсификации теплоотдачи на обработанной поверхности. В определенных условиях отражена возможность достижения более чем 100% увеличения теплоотдачи.

В заключение стоит отметить, что для корректной постановки экспериментов и сопоставления опытных данных важно учитывать влияние материала поверхности (особенно при высоких тепловых потоках) и толщины стенки на теплоотдачу. Данный вопрос не раз становился предметом дискуссий. Например, Григорьевым и др. [114] показано, что теплообмен при кипении криогенных жидкостей существенно зависит от теплофизических характеристик стенки и ее толщины, в то время как Кутепов и др. [115] считают, что при кипении обычных жидкостей на поверхностях из латуни, меди, мельхиора и нержавеющей стали материал не оказывает влияния на теплоотдачу. Гогонин [116] на основании рассмотрения большого количества экспериментальных данных по теплообмену при кипении фреонов и азота на толстостенных трубах демонстрирует, что теплофизические свойства тепловыделяющей поверхности могут существенно влиять на теплообмен не только криогенных жидкостей, но и хладонов.

Хоссейни и др. [117] было проведено скрупулезное экспериментальное исследование по выявлению влияния материала поверхности на теплоотдачу при пузырьковом кипении хладона R113 в условиях свободной конвекции. Опыты проводились на горизонтальных поверхностях из латуни, меди и алюминия в диапазоне изменения теплового потока 8–200 кВт/м². Все поверхности были отшлифованы одинаковым способом и имели близкие измеренные значения шероховатости. Полученные результаты продемонстрировали за-

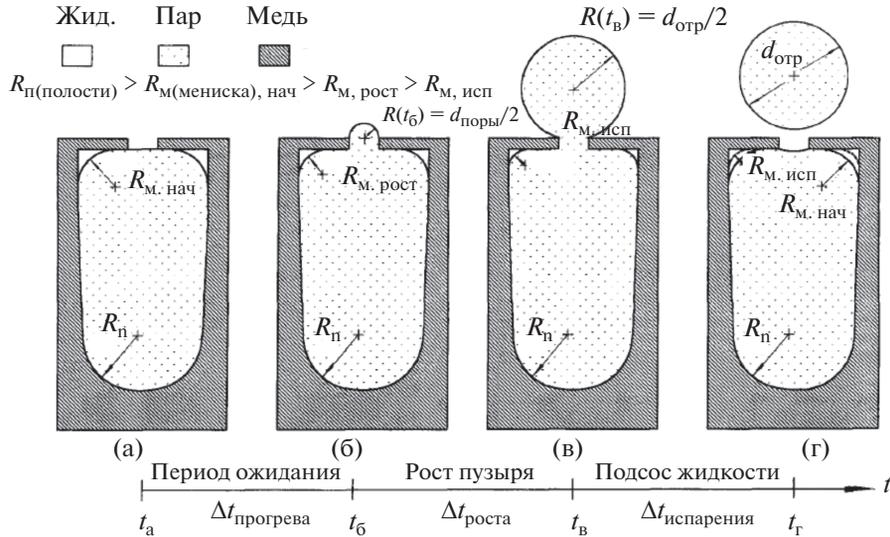


Рис. 15. Циклический процесс формирования и отрыва пузырька при кипении жидкости на поверхности с полужакрытыми полостями [119].

метное влияние материала поверхности на теплоотдачу. Медная поверхность показала наибольшие значения коэффициента теплоотдачи, алюминиевая – наименьшие. Наблюдаемая разница была незначительной в области низких тепловых потоков, однако при высоких тепловых потоках достигала 23% для медной поверхности и 18% для латунной при сравнении с теплоотдачей алюминиевой поверхности.

1.5. Моделирование кипения и испарения на модифицированных поверхностях. Физический механизм интенсификации теплоотдачи при кипении на структурированных поверхностях с частично закрытыми полостями (“reentrant cavities”), являющимися, по-видимому, наиболее эффективными и распространенными среди модифицированных поверхностей кипения, напрямую связан с увеличением числа действующих центров парообразования и может быть прояснен на основе аналитической модели, предложенной Накаямой в 1980-м году [118] (“suction and evaporation model”) и позже усовершенствованной Чьеном и Уэббом [119], а затем и другими авторами [120].

В рамках модели Чьена и Уэбба циклический процесс роста и отрыва пузырька, зарождающегося в частично закрытой полости (тоннеле), может быть разбит на три периода (рис. 15):

1. Период ожидания. Жидкость испаряется в объеме полости, но при этом пар заперт внутри полости, так как выходные отверстия (поры) перекрыты “пленкой” межфазной поверхности. Данный период завершается, когда давление внутри полости превышает давление насыщен-

ных паров: $\Delta P = P_{\text{пар}} - P_{\text{нас}} = 4\sigma/d_{\text{поры}}$, и паровые зародыши выступают над порами (рис. 15а, 15б).

2. Период роста пузыря. В течение данного периода жидкость в подповерхностной полости продолжает испаряться, при этом радиус менисков уменьшается, а пузыри, проступившие сквозь поры, растут. Испарение менисков прекращается, когда повышение температуры насыщения, связанное с капиллярным давлением, сравнивается с температурой перегрева стенки. В момент времени t_r происходит отрыв пузырька (рис. 15в, 15г).

3. Период подсоса жидкости. После отрыва пузырька давление в полости оказывается ниже, чем в объеме жидкости, вследствие чего жидкость активно поступает в полость и удерживается в ее углах. В конце данного периода радиус мениска вновь равен $R_{\text{м, нач}}$, цикл кипения возобновляется (рис. 15г).

Согласно Чьену и Уэббу, диаметр пор (т.е. отверстий над полостями) и частота их расположения дают возможность контролировать количество поступающей в полость (тоннели) жидкости. Рассмотренные экспериментальные работы подтверждают эффективность поверхностей с полужакрытыми полостями по сравнению с технически гладкими или модифицированными поверхностями, не имеющими подповерхностных полостей (см., например, [84]).

Численное моделирование отрыва пузырьков от шероховатой поверхности на микромасштабном уровне описывается Маркусом и Хазы в работе [121]. Авторы с помощью метода решеточных уравнений Больцмана провели двухмерное моделирование процесса, исследовав влияние размера полостей и плотности их распределения на рост и



Рис. 16. Взаимодействие пузырьков, образующихся при высоких тепловых потоках на полостях разного размера [121].

отрыв одиночного пузырька. Также было изучено взаимодействие пузырей, отделившихся от двух соседних центров, при различных вариациях плотности распределения и размеров полостей (рис. 16).

Моделирование теплообмена при испарении стекающих по горизонтальным рифленным трубам ламинарных пленок жидкости проводилось в известной работе Фудзиты [122]. Расчет теплоотдачи для хладона R11 основан на модели увеличения мениска межфазной поверхности в частично затопленной жидкостью треугольной канавке. В авторской модели учитывается влияние ширины канавки, ее глубины и контактного угла смачивания. Показано, что интенсификация теплообмена зависит от размера канавки: меньшие размеры канавок дают большие коэффициенты теплоотдачи.

В работе Гамбарян–Ройзман, Стефана [123] приводится модельный расчет теплоотдачи, проведенный для ламинарно-волновых пленок хладона R11, стекающих по вертикальной медной пластине с продольными треугольными канавками (ширина канавки – 0.5 мм, угол между гранями – 60°) в режиме испарения. Модель интенсификации теплоотдачи основана на учете двух факторов: доминирующем вкладе увеличения теплоотдачи в области микрослоя жидкости (рис. 17) и гидродинамической неустойчивости пленки, волновое движение которой вызывает периодическое осушение и повторное смачивание отдельных участков стенки очень тонким испаряющимся слоем жидкости.

Проведенный авторами анализ результатов показывает, что расчетные значения коэффициента теплоотдачи для рассмотренной рифленной поверхности превышают значения, рассчитанные по модели Нуссельта для гладкой стенки, до восьми раз. Указанные расчеты сопоставляются

авторами с данными экспериментального исследования Лоренца, Янга [124]. Стоит отметить, что результаты других экспериментальных исследований с использованием близких по геометрии поверхностей [108, 125, 126], как и модель Фудзиты [122], с аналогичной геометрией канавок и рассматриваемой жидкостью (не учитывающая вклада испарения микрослоя), не показывают такого существенного возрастания КТО, описывая увеличение теплоотдачи при испарении на 30–90%. С другой стороны, авторы [75] сообщают об увеличении КТО при испарении R11 в 7–10 раз (на трубе с трехмерной ромбовидной структурой, имеющей близкую к обсуждаемой геометрию

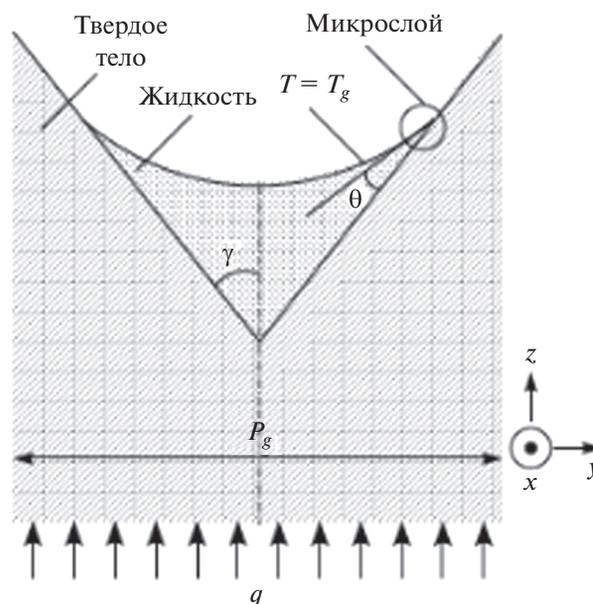


Рис. 17. Геометрия канавки и граничные условия в модели Гамбаряна–Ройзман и Стефана [123].

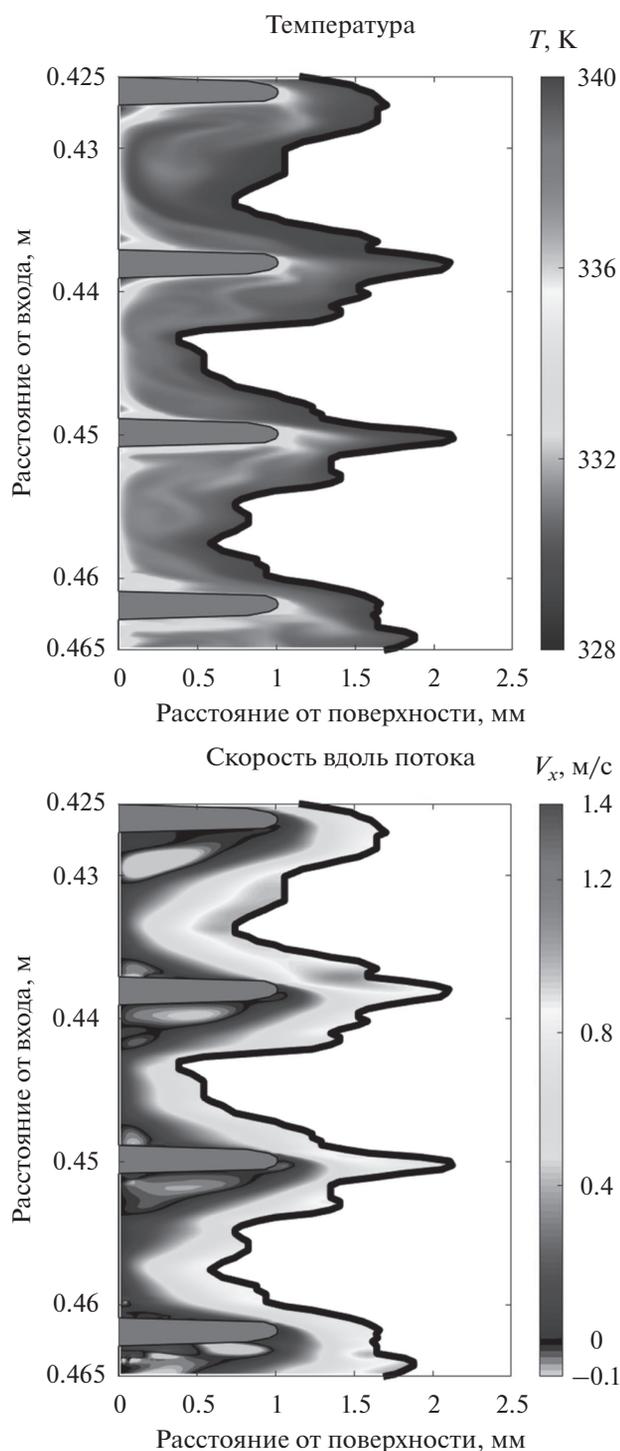


Рис. 18. Зависимости температуры и продольной скорости от длины для оребренной трубы: расход жидкости – 0.471 кг/(м с), $Re = 181$, число Капицы (Ka) = 574, число Прандтля (Pr) = 18 [105].

(полученную, по всей видимости, двойной накаткой оребрения).

В упоминаемой работе Окесьё и др. [105] представлена расчетная модель, связывающая рост

теплоотдачи при испарении пленки на рассматриваемых модифицированных поверхностях с турбулизацией потока в пристенном слое (вплоть до появления областей с возвратным течением жидкости) за перпендикулярными к поверхности вертикальной трубы интенсификаторами (рис. 18). Результаты моделирования хорошо согласуются с авторскими экспериментальными данными (рост коэффициента теплоотдачи при испарении стекающей пленки жидкости в 2.5 раза по сравнению с гладкой трубой), а также коррелируют с данными, приведенными в [84, 89, 106, 127].

В настоящее время в теплотехнической литературе можно найти модели расчета теплообмена при кипении жидкости на гладкой поверхности как в условиях большого объема [128, 129], так и для пленочного течения [86], однако сопоставить полученные опытные данные с расчетными значениями теплоотдачи для случая кипения жидкости на модифицированных поверхностях заданной геометрии будет затруднительно. Существующие модели, помимо обобщающих полуэмпирических корреляций, дающих довольно размытые результаты (например, [68]), в основном отталкиваются от модели Накаямы [118] (см. [119, 120, 130, 131]) и требуют предварительного знания эмпирических характеристик, т.е. являются скорее интерпретационными, чем предиктивными.

Для расчета теплоотдачи при испарении стекающих по гладкой поверхности пленок жидкости также предложено достаточно много полуэмпирических корреляций (см., например, Рибатски, Якоби [38]), отражающих несколько различающиеся подходы. Как правило, это зависимости, имеющие вид $Nu = f(Re, Pr, Ar)$, где Nu – число Нуссельта, Pr – число Прандтля, Ar – число Архимеда. Однако, как и в случае моделирования кипения, в литературе представлено ограниченное количество аналитических и полуэмпирических корреляций или численных моделей (например, [122, 123]) для расчета теплоотдачи при испарении стекающих по модифицированным поверхностям пленок жидкости. Также следует отметить, что предиктивная способность существующих расчетных моделей не всегда подтверждается при сопоставлении с результатами экспериментов.

Говоря об интенсификации критического теплового потока, можно отметить, что наблюдаемый в рассмотренных работах с использованием микроструктурированных поверхностей рост КТП связан в первую очередь с лучшим удержанием жидкости в порах (полостях, каналах) микротекстуры за счет капиллярных сил и вследствие этого более равномерным отводом тепла от стенки (в отдельных случаях эффективно осуществляющимся вплоть до полного испарения жидкости,

см. [84]). Помимо формулы (3), предложенной В.В. Яговым [101] для расчета КТП на поверхностях с сеточными покрытиями, в литературе практически отсутствуют модели развития кризиса для созданных механическими способами мини/мезо/микро-модифицированных поверхностей. Корреляции, предложенные либо адаптированные различными авторами для расчета значений КТП на микро- и наноструктурированных поверхностях (не рассматривающихся в данном разделе), приведены в [45, 46].

На основе результатов рассмотренных выше исследований с применением интенсифицирующих поверхностей кипения и испарения, полученных механическими методами обработки, можно заключить:

- Максимальные КТО при кипении в большом объеме и в стекающих пленках жидкости с увеличением до 9–12 раз [63, 70] получены при использовании поверхностей с полужакрытыми полостями (Thermoexel-E – одна из наиболее эффективных поверхностей кипения). Применение многослойных сеточных покрытий дает возможность увеличить теплоотдачу до 7–8 раз [97, 98]. Использование поверхностей, полученных весьма перспективным методом деформирующего резания, на данный момент демонстрирует возможность достижения 4–6-кратного увеличения теплоотдачи в режиме кипения [81, 82, 84].

- КТО при испарении стекающих пленок жидкости, как правило, может быть увеличен в 2–2.5 раза по сравнению с результатами для гладкой поверхности (за счет нанесения продольных канавок [125, 126] или применения сеточных [89, 106, 127] и проволочных покрытий [105]). Отдельные экспериментальные [75], а также расчетные работы, учитывающие вклад испарения микро-слоя [123], сообщают о возможности десятикратной интенсификации теплоотдачи при испарении стекающих пленок жидкости.

- В работах [81, 82, 84, 98] и др. сообщается о возможности увеличения КТП при кипении в большом объеме или в стекающих пленках жидкости в 3–6 раз (в том числе на поверхностях, полученных методом деформирующего резания или с помощью сеточных покрытий).

- На данный момент существует ограниченное число моделей и корреляций для расчета коэффициентов теплоотдачи при кипении и испарении жидкостей на модифицированных механическими методами обработки поверхностях. Их точность при описании опытных данных зачастую не является удовлетворительной в силу слишком общего характера корреляций или недостаточной проработанности расчетных моделей, описывающих развитие процессов на тепловыделяющих поверхностях конкретной геометрии.

Рассмотренные результаты по интенсификации кипения и испарения на модифицированных с помощью механических методов обработки поверхностях обобщены в сводной табл. 2.

2. ТЕПЛООБМЕН НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ КОМБИНИРОВАННЫМИ МЕТОДАМИ ОБРАБОТКИ

В разделе рассматриваются современные исследования, проведенные на перспективных интенсифицирующих поверхностях кипения (как правило, созданных с помощью комбинированных методов, включая наномодификацию поверхности), дающих возможность управлять сложной совокупностью процессов, происходящих при пузырьковом кипении (микроконвекцией, подводом жидкости и эвакуацией пара, воздействием на форму межфазной поверхности и т.д.)⁵. За последние годы было опубликовано заметное число несомненно актуальных обзоров и монографий, рассматривающих тему интенсификации кипения на микро- и наномодифицированных поверхностях [40, 43–46, 48, 50, 133, 134]. Задачей данной части обзора является краткое представление как передовых российских исследований, зачастую недостаточно освещенных в литературе, так и некоторых наиболее весомых с точки зрения полученных результатов зарубежных работ, очерчивающее перспективы будущего направления исследований по интенсификации теплообмена.

2.1. Комбинированные методы макро/мезо/микро- и наномодификации поверхности. В работе Джайкумара, Кандликара [3], авторы которой использовали комбинирование методов микро- и наномодификации для создания трех типов отличающихся по реализующимся на них механизмам теплообмена покрытий, применялась обработка поверхности на станке с ЧПУ для нанесения микрооребрения и процессы печати либо спекания – для получения пористого слоя. Сообщается о весьма впечатляющем результате по интенсификации теплоотдачи при кипении воды в большом объеме (вплоть до 4361%) и увеличении КТП (на 228%) в сравнении с гладкой поверхностью для микрооребренной поверхности с пористым покрытием внутренней поверхности прямоугольных микроканалов шириной 300 мкм (рис. 19). Полученное авторами значение теплоотдачи

⁵ Принятое в обзоре разделение на простые и сложные методы обработки (и соответствующие им типы поверхностей) несколько условно. Например, поверхности с полужакрытыми порами, полученные методом МДР, как и многослойные градиентные сеточные покрытия, рассмотренные ранее, оказывают существенное влияние на процесс пузырькового кипения на микромасштабе.

Таблица 2. Результаты исследований по интенсификации теплообмена при кипении и испарении жидкостей на поверхностях, полученных механическими способами обработки

Работы (по годам)	Структура поверхности	Условия эксперимента	Рабочая жидкость	Интенсификация
Kang, 2000 [113]	Наношероховатость, полученная шлифовкой (61 нм)	Большой объем, кипение при атмосфер- ном давлении в условиях насыщения	Вода	КТО до 100%
Kim, Choi, 2001 [73]	Поверхности с полузакрытыми микрополостями	Кипение в большом объеме при температурах насыщения 4.5 и 26.8°C	R11, R123 и R134a	КТО в 6.5 раз (R11), 6 раз (R123) и 5 раз (R-134a)
Liu, Yi, 2001 [74]	Низкоробристая труба и труба с трехмерной текстурой	Пучки труб, атмосферное давление	R11	КТО (испарение) в 7–10 раз
Liu, Yi, 2002 [75]	Низкоробристая труба и труба с трехмерной текстурой	Пучки труб, атм. давле- ние, недогрев 0.3–0.2 К, $q = 1–50 \text{ Вт/см}^2$	Вода, водно- солевые смеси	КТО до 3 раз
Jung et al., 2004 [63]	Низкоробристая труба, коммерческие трубы Turbo-B и Thermoexcel-E	Большой объем, температура насыщения 7°C, $q = 1–8 \text{ Вт/см}^2$	HCFC22, HFC134a, HFC125, HFC32	КТО в диапазонах 1.09–1.68, 1.77–5.41 и 1.64–8.77 раз (для указанных труб при использовании разных жидкостей)
Salvagnini, Takueda, 2004 [99]	Прямоугольная сетка, диаметр проволоки – 0.25 мм	Испарение стекающей со спутным потоком газа пленки жидкости	Вода	Интенсивность испарения пленки увеличивается до 3 раз
Gerlach, Joshi, 2005 [100]	Проволочные покрытия из меди и бронзы: 8 × 8 проволочек/см ² (406 мкм диаметром), 20 шт./см (229 мкм), 59 шт./см (66 мкм)	Кипение в большом объеме (на медной площадке 0.9 × 0.9 см ²)	PF5060	КТО до 4 раз для покрытия, содержащего 20 проволочек/см
Franco et al., 2006 [101]	Сеточные покрытия с варьированием материала и диаметра проволоки, размера ячеек и количества слоев	Кипение в условиях большого объема при атмосферном давлении	R141b	КТО (при низких q) более 100%, КТП до 40%
Zaitsev et al., 2007 [109]	Продольные микроканавки	Пленочное течение, недогрев	Вода	КТП до 100%
Lozano Aviles, 2007 [108]	Продольные микроканавки	Испарение в пленках бинарной смеси	Вода– этиленгликоль	КТО до 60%
Jones et al., 2009 [112]	Микрошероховатые поверхности, $R_a = 1.08–10.0 \text{ мкм}$	Кипение в большом объеме	FC-77, вода	КТО на 210% (FC-77), КТО на 100% (вода)
Chien, Tsai, 2011 [96]	Оребренная труба с высотой ребер 0.4 мм (60 ребер/дюйм), труба с сеточным покрытием поверх микрооробрения	Пленочное течение и б. о. при температурах насыщения 5 и 20°C, $q: 0.45–4.85 \text{ Вт/см}^2$.	R-245fa	КТО на комбиниру- ванном покрытии до 4 и 7 раз (для 5 и 20°C, соответственно)

Таблица 2. Окончание

Работы (по годам)	Структура поверхности	Условия эксперимента	Рабочая жидкость	Интенсификация
Li et al., 2011 [67]	Turbo-SAB (19 штырьков/дюйм и 26 шт./дюйм) и Korodense	Испарение в условиях вакуума, пучок из 6 труб, $Re_{пл} = 10-110$	Вода	Наилучшие резуль- таты показала труба Korodense
Christians, Thome, 2012 [64]	Turbo-B5, Gewa-B5	Пленочное течение ($Re_{пл} = 0-3000$) и большой объем	R-134a и R-236fa	КТО в стекающих пленках до 2 раз по сравнению с большим объемом
Chen, 2013 [66]	Неидентифицирован- ная труба кипения с микротекстурой снаружи и оребрением внутри	Свободная конвекция при температуре насыщения 4.4, 11.1 и 17.8°C	R123	КТО в 6-10 раз
Rocha et al., 2013 [110]	Микрообребрение	Большой объем, диапазон давлений: 6.1-12.2 бар	R134a	Незначительная интенсификация КТО в области малых q
Pecherkin et al., 2015 [127]	Микрооробрение, ромбовидная поверхность, сеточные покрытия	Стекающие по вертикаль- ным цилиндрам пленки жидкости, условия насыщения, 2 бар	Смесь R114/R21	КТО (испарение) – до 2 раз (сетки), КТП до 2 раз (ромбовидная поверхность, сетки)
Dąbek et al., 2016 [97]	Многослойные тонкие металлические сетки (1-4 слоя)	Кипение в условиях большого объема при атмосферном давлении	Спирт	КТО до 8 раз
Shchelchkov et al., 2016 [81]	Двух- и трехмерные МДР-поверхности	Кипение в условиях большого объема при атмосферном давлении, $q = 1-350 \text{ Вт/см}^2$	Вода	КТО до 6 раз, КТП до 6 раз
Антаненкова и др., 2016 [83]	Трубы, обработанные МДР	ТНУ авторской разработки, вынужденное течение жидкости	R22	КТО в 3-5 раз
Åkesjö et al., 2019 [105]	Поперечные макроин- тенсификаторы	Пленочное течение жидкости по вертикаль- ной трубе с поперечными интенсификаторами	Водные смеси с молочным порошком	КТО до 2.5 раз (испарение)
Volodin et al., 2020 [84]	Поверхности с полужакрытыми микрополостями (МДР)	Пленочное течение жидкости в условиях насыщения, 2 бар, q до 7 Вт/см ²	Смесь хладо- нов R114/R21	КТО (кипение) до 4 раз, КТП до 3 раз
Volodin et al., 2020 [84]	Микроштырьковые поверхности (МДР)	Пленочное течение жидкости в условиях насыщения, 2 бар, q до 7 Вт/см ²	Смесь хладо- нов R114/R21	КТО (испарение) до 2 раз, КТП до 2 раз
Zhang et al., 2020 [98]	Многослойные медные сеточные покрытия с градиентной пористостью	Кипение в большом объеме, условия насыщения	Вода	Для сетки из 6 слоев (3 + 3): КТО до 6.6 раз (261 кВт/м ² К), КТП до 3 раз (271.9 Вт/см ²)

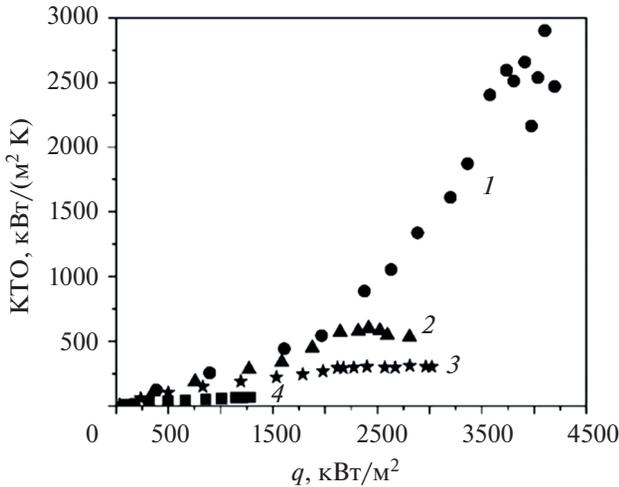


Рис. 19. Зависимость коэффициента теплоотдачи от теплового потока для различных комбинационных микро/наноструктурированных покрытий [3]: 1 — 300 мкм, 2 — 500, 3 — 762, 4 — гладкий образец.

2.9 МВт/м²К является максимальным из имеющихся в литературе для случая кипения воды в условиях свободной конвекции при атмосферном давлении. Механизм полученной интенсификации связывается авторами с разделением путей движения пара и жидкости в процессе пузырькового кипения на разработанных комбинационных поверхностях (см. рис. 20). Для достижения полученных значительных результатов, по-видимому, важен точный выбор геометрических характеристик открытых микроканалов (в зависимости от свойств рабочей жидкости), а также области нанесения нанопокрывтия. На данный момент нами не обнаружено публикаций, повторяющих или содержащих сопоставимые с данными [3] результаты по интенсификации теплоотдачи (рис. 19).

В более раннем исследовании тех же авторов [135] также были получены заметные, хотя и гораздо более умеренные, чем в [3], значения интенсификации теплоотдачи — до 6.5 раз и КТП до 2.4 раз по сравнению с гладкой поверхностью при кипении воды в большом объеме на трех типах

комбинированных поверхностей, близких по геометрии к покрытиям, описанным в [3], но отличающихся геометрическими характеристиками микроканалов. В работе [136] Джайкумаром и Кандликером исследовалась интенсификация теплообмена при кипении FC72 в большом объеме на схожих по геометрии с описанными в [3, 135] комбинационных поверхностях, но с нанесением пористого покрытия только на внешнюю часть поверхности прямоугольных микроканалов, в результате чего было получено увеличение КТП на 270%.

Авторы [137, 138], комбинируя мезоребрирование с пористым покрытием либо осажденным слоем наночастиц серебра, также получили заметные результаты по интенсификации теплоотдачи и КТП. Бай и др. [139] сообщают о рекордном значении КТП, полученном при кипении воды на оребренной медной поверхности, покрытой микропористой медной пластиной толщиной 2 мм. Применение данного типа покрытия также позволило разделить пути движения жидкости и пара, что дало возможность достичь значения КТП 610 Вт/см².

Кимом и др. [140] приведены результаты исследования по интенсификации КТП с применением комбинационного микро/наноструктурированного покрытия — однослойной тонкопроволочной сетки с полученной электрохимическим травлением пористой наноструктурой поверхности. Результаты экспериментов по кипению воды в условиях большого объема показали умеренный рост КТП вплоть до 84% по сравнению с гладкой поверхностью. Исследования динамики распространения межфазной границы продемонстрировали, что наличие проволочной сетки и гидрофильный характер ее структуры способствуют удерживанию жидкости внутри данного типа покрытия, препятствуя распространению сухих пятен, а также способствует более эффективному отводу тепла от стенки. Авторы полагают, что применение таких покрытий позволит уменьшить происходящие со временем изменения тепловых и химических свойств теплообменных поверхностей (процессы деградации) и



Рис. 20. Механизмы двухфазного теплообмена на различных типах комбинационных микро/наноструктурированных покрытий [3].

считают данные покрытия перспективными для использования в некоторых видах теплообменников.

В работе Шустова и др. [141] приведены результаты исследования кипения воды в микроканале (высотой 0.2 мм, шириной 3 мм и длиной 13.7 мм) с прозрачной верхней стенкой как с гладкой поверхностью нагрева, так и с покрытием из наночастиц оксида алюминия. Обнаружено, что кризис теплоотдачи в микроканале с покрытием из наночастиц возникает при существенно более высокой тепловой нагрузке, чем в канале без покрытия. Показан рост теплоотдачи для модифицированного покрытия в области переходного кипения.

2.2. Пористые покрытия, микродуговое оксидирование и лазерное спекание. Кузма-Кичтой и др. [142] представлены результаты исследования интенсификации теплообмена при кипении воды на поверхности с микро- и нанорельефом. Для получения нанорельефа на опытном участке авторами использовались наножидкости на основе частиц карбида кремния и оксида алюминия. В результате получалась структура, которую можно охарактеризовать как пористое покрытие. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в большом объеме. Показано, что использование поверхности с микро- и нанорельефом позволяет заметно повысить критическую тепловую нагрузку и коэффициент теплоотдачи при кипении благодаря изменению смачиваемости поверхности.

Результаты исследования по интенсификации кипения хладона R21 на трубках с трехмерным капиллярно-пористым покрытием приведены Суртаевым и др. в работе [143]. Авторами продемонстрирована возможность более чем двухкратного увеличения теплоотдачи по сравнению с гладкой поверхностью на покрытиях толщиной 500 мкм. В [144] той же группой авторов исследовались интенсифицирующие свойства новых иерархических пористых структур: данные покрытия были получены с помощью модифицированной технологии плазменного напыления и имели различную толщину, морфологию и степень пористости. Максимальные значения интенсификация теплоотдачи по сравнению с гладкой поверхностью – до четырех раз при кипении жидкого азота и до 3.5 раз при кипении воды получены на пористых покрытиях толщиной более 800 мкм в области низких тепловых потоков (рис. 21). Основной механизм интенсификации теплообмена для пористых покрытий в случае кипения азота связывается авторами с увеличением вклада в теплоотдачу доли тепла, отводимого при интенсивном испарении многочисленных жидких менисков, формирующихся в каналах пористого покрытия в процессе роста и отделения

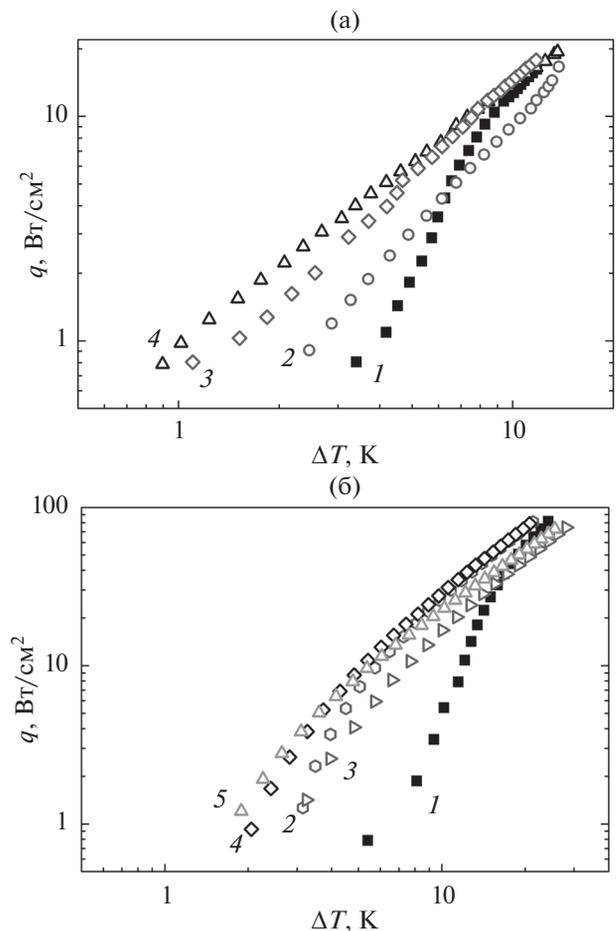


Рис. 21. Кривые кипения для образцов с пористыми покрытиями, имеющими различные характеристики [144] (указана толщина пористого слоя): (а) – азот: 1 – без покрытия, 2 – 400 мкм, 3 – 800, 4 – 1390; (б) – вода: 1 – без покрытия, 2 – 500 мкм, 3 – 540, 4 – 800, 5 – 1390.

крупномасштабных паровых конгломератов. В то же время в случае кипения воды интенсификация теплоотдачи связывается с наблюдаемым значительным ростом плотности центров зародышеобразования.

Васильевым и др. [145] выполнено исследование характеристик процесса и теплоотдачи при кипении воды, недогретой до температуры насыщения, на мезоструктурированных поверхностях, полученных методом микродугового оксидирования (МДО) титановой фольги с образованием слоя оксида титана и осаждением частиц оксида алюминия из кипящей наножидкости. Опыты проведены при вынужденном течении воды в вертикальном прямоугольном канале 21×5 мм. Плотность теплового потока изменялась в диапазоне 70–500 Вт/см². Измерено число действующих центров парообразования $(70\text{--}80) \times 10^5$ 1/(м² с) при изменении теплового потока в диапазоне

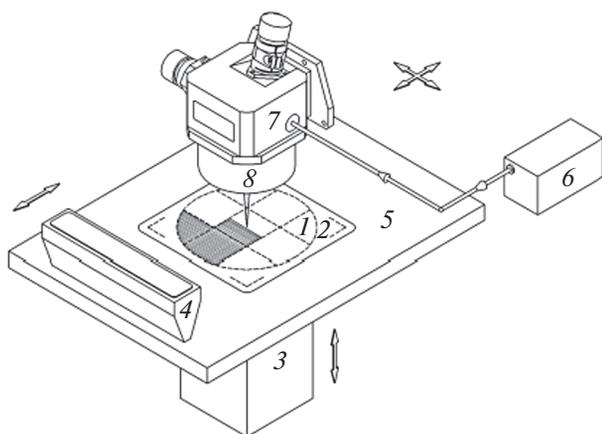


Рис. 22. Схема системы аддитивного формирования пористых покрытий с 2D- и 3D-модуляцией на плоских подложках: 1 – подложка, 2 – рабочая платформа, 3 – привод вертикального перемещения, 4 – блок подачи и разравнивания, 5 – стол, 6 – лазер, 7 – сканирующая гальванометрическая головка, 8 – объект [146].

150–200 Вт/см². Применение покрытия, образованного методом МДО оксидирования, интенсифицировало теплоотдачу на 20–30%. В условиях высоких недогревов жидкости до температуры насыщения тепловые потоки на гладкой поверхности и поверхностях с покрытием оказались достаточно близкими.

В работе Бессмельцева и соавторов [146] предложен метод селективного послойного лазерного спекания металлических порошков для нанесения капиллярно-пористых покрытий заданной пористости на тепловыделяющую поверхность (рис. 22). Реализация предложенного метода интенсификации кипения позволяет широко варьировать основные параметры и внешнюю форму получаемых трехмерных капиллярно-пористых покрытий, давая возможность создавать гибридные структуры. Авторами продемонстрировано, что применение данной технологии может увеличить теплоотдачу при кипении на полученных модифицированных поверхностях в несколько раз по сравнению с гладкой поверхностью.

В настоящем обзоре практически не рассматриваются многочисленные исследования с использованием различных методов наноструктурирования поверхности вне комбинирования с другими видами структурирования. Подробные обзоры современных исследований с использованием микро- и наномодифицированных поверхностей для интенсификации теплообмена проведены, например, в работах Суртаева, Сердюкова, Павленко [48] и Дедова [133]. Кратко приведем основные выводы, сделанные авторами [48]:

- В большинстве исследований показано, что основное влияние на теплообмен и кризисные

явления оказывает осаждение наночастиц на поверхность нагревателя в процессе кипения наножидкости, причем формирование такого покрытия в основном оказывает негативное влияние на интенсивность теплоотдачи.

- КТП растет с повышением концентрации осажденных частиц вплоть до предельного значения концентрации, после чего дальнейшего увеличения КТП не наблюдается.

- Увеличение КТП связано не только с уменьшением контактного угла смачивания, но и с дополнительным влиянием капиллярного увлажнения, способствующих более эффективному замыванию несмоченных зон в предкризисных режимах.

К приведенным выше выводам [48], основываясь на обзоре [133] и других современных работах (например, [147]), можно добавить, что, хотя применение нанопокровых и дает возможность в отдельных специфических условиях получить увеличение КТО и КТП в три раза и более по сравнению с гладкой поверхностью, использование наножидкостей/наноструктурирования поверхности для увеличения КТО и КТП без комбинирования с другими методами обработки (т.е. нанесение нанопокровых на гладкие поверхности), по-видимому, не является перспективным. Также остается актуальной проблема недолговечности данных покрытий (хотя следует отметить, что в настоящее время активно развиваются методики увеличения адгезии и стойкости нанопокровых). Значения увеличения КТО и КТП, реализуемые в процессе кипения наножидкости/применения нанопокровых, зачастую могут быть достигнуты с использованием более простых методов: МДО, МДР, создания микрошероховатости и т.д. То же касается и пористых покрытий. Некоторыми исследователями отмечалось [108], что интенсификация теплоотдачи, достигаемая с применением пористых покрытий, также может быть получена или превышена за счет использования поверхностей, создаваемых с помощью более доступных методов, например, применения сеточных покрытий [97, 98].

Таким образом, можно заключить, что, несмотря на перспективные результаты, полученные на поверхностях, созданных с применением различных современных методов наномодификации в комбинации с хорошо известными методами микро/мини/мезомодификации поверхности [3, 135–138], на данный момент преждевременно прекращать “классические” исследования по интенсификации теплообмена с применением микро/мезо/макрномодифицированных поверхностей (т.е. поверхностей с порядком характерных размеров текстуры от ~1 мкм до ~1000 мкм), которые, демонстрируя достаточно высокие значения коэффициентов теплоотдачи, в то же время

гораздо более стойки к процессам деградации, менее чувствительны к загрязнению, более просты в получении и т.д.

2.3. Влияние смачиваемости поверхности на теплоотдачу. Еще одним методом интенсификации, активно развивающимся в настоящее время, является воздействие на смачиваемость поверхности. Первые эксперименты с использованием поверхностей со смешанной смачиваемостью были проведены еще в 1960-х авторами работ [148, 149], которые показали эффективность данного подхода для интенсификации теплоотдачи. В частности, в работе Янга, Хаммела (1964 г.) показано, что на покрытой точечными пятнами смолы поверхности кипение происходит заметно интенсивнее и начинается при меньших температурных напорах, чем на поверхности без покрытия [148].

В цикле работ Такаги и соавторов [150–153] изучалось влияние смачиваемости на смешанных гидрофобно-гидрофильных (бифильных) поверхностях. Например, в [153] проводились эксперименты по интенсификации теплоотдачи при кипении в большом объеме на бифильных поверхностях, когда гидрофобные участки миллиметровых размеров наносились на гидрофильное покрытие в шахматном порядке либо произвольным образом. Показано, что гидрофильность поверхности способствует увеличению КТП, но снижает коэффициент теплоотдачи при кипении. Наличие гидрофобных зон, напротив, способствует увеличению коэффициента теплоотдачи при кипении, но снижает КТП. К подобным выводам приходят и авторы [154], которые проводили эксперименты на зеркально гладких поверхностях (т.е. поверхностях наноразмерной шероховатости) со смешанной смачиваемостью с целью избежать воздействия шероховатости и выявить влияние исключительно смачиваемости.

Анализ исследований по влиянию краевого угла смачивания на теплоотдачу при кипении проводился в работе Гогонина [155]. Автором показано, что изменение условий смачивания охлаждаемой стенки кипящей жидкостью (как правило, за счет формирования на гидрофильной поверхности гидрофобных зон) может приводить к существенному снижению температурных напоров начала закипания, увеличению теплоотдачи в режиме кипения, но вместе с тем может понижать КТП. На интенсификацию теплоотдачи может влиять как толщина пленки гидрофобного покрытия, так и распределение данного покрытия по площади тепловыделяющей поверхности. Физические причины, приводящие к снижению температурного напора начала закипания при изменении условий смачивания, согласно автору, однозначно не определены. Хотя здесь можно привести тот известный известный факт, что за-

родышеобразование происходит преимущественно на гидрофобных участках, в частности благодаря более высокой концентрации воздуха, захваченного порами (субмикронных размеров) гидрофобных поверхностей.

В работе [156] исследовались шесть типов поверхностей со смешанной смачиваемостью: на гладкие медные образцы осаждались частицы никеля или политетрафторэтилена. Контактный угол смачивания для воды для полученных гидрофобных покрытий составил более 150° . Авторами показано, что поверхности со смешанной смачиваемостью заметно эффективнее по теплоотдаче, чем эталонная гладкая поверхность, причем теплоотдача растет с увеличением плотности распределения пятен гидрофобного покрытия. Наилучшие показатели по теплоотдаче получены при субатмосферных давлениях.

Сурото и др. [157] в экспериментах с недогретой до температуры насыщения водой показали, что гидрофильная поверхность демонстрирует самые низкие значения теплоотдачи при кипении по сравнению с супергидрофильной и гидрофобной поверхностями. Теплоотдача гидрофобной поверхности оказывается выше в области малых тепловых потоков, однако при больших тепловых потоках ее величина снижается. Супергидрофильная поверхность оказывается эффективнее в области от промежуточных до высоких значений теплового потока по сравнению с гидрофильной и гидрофобной поверхностями.

Суртаевым и соавторами [158] с помощью высокоскоростной видео- и термографической съемки исследовалось влияние слабогидрофильных покрытий на эволюцию динамики паровых пузырей и интенсивность теплообмена при кипении воды в условиях атмосферного давления. В области малых тепловых потоков получена значительная интенсификация теплоотдачи (до трех раз) при кипении на гидрофобном покрытии по сравнению с гладкой сапфировой подложкой. Показано, что при кипении на гидрофобных поверхностях наблюдается два типа паровых пузырей (“L” – от “large”, “S” – от “small”), значительно отличающихся размерами и поведением, рис. 23.

Исследование влияния шероховатости гидрофобных покрытий на теплоотдачу и КТП при кипении воды в условиях большого объема при атмосферном давлении проводилось также Кимом и соавторами [159]. Использовались медные поверхности, покрытые гидрофобной пленкой фторопласта, с последующим нанесением направленной и ненаправленной шероховатости механической шлифовкой. Величина R_a изменялась в диапазоне 0.042–1.54 мкм, что соответствовало изменению контактного угла смачивания от 116° до 153° . Показано, что значения КТП для гидрофобных поверхностей гораздо ниже, чем для гид-

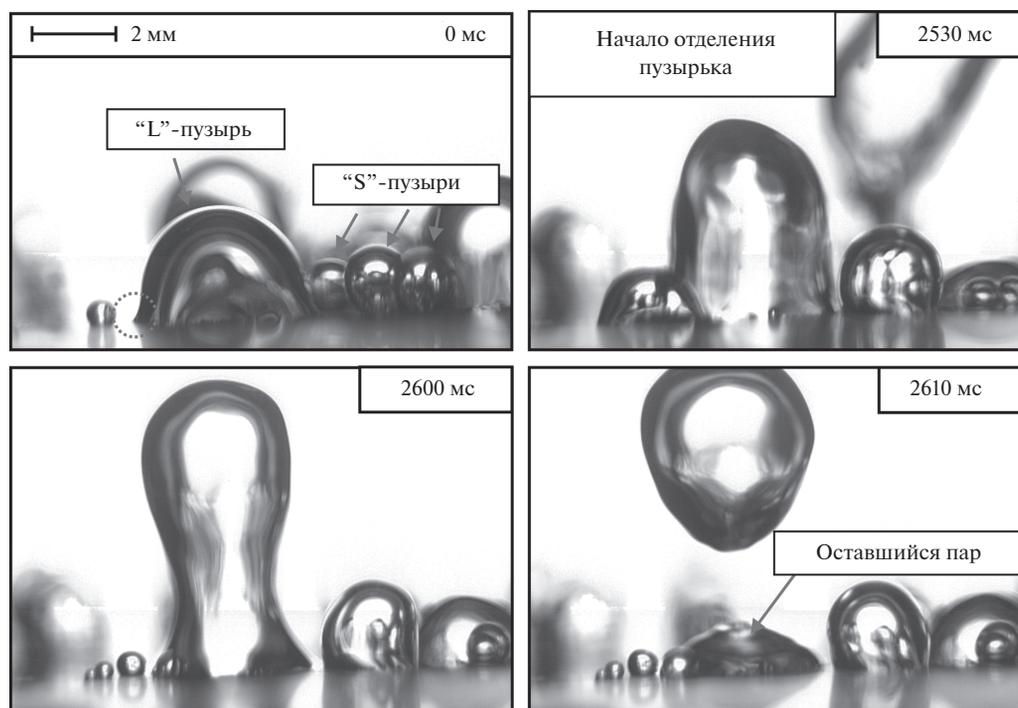


Рис. 23. Фрагменты высокоскоростной видеосъемки при кипении воды на гидрофобном фторопластовом покрытии ($q = 1.1 \text{ Вт/см}^2$) [158].

рофильных. Наиболее гладкая поверхность с $R_a = 0.042 \text{ мкм}$ (что соответствовало контактному углу в 116°) показала максимальное значение КТП, равное 6.74 Вт/см^2 , что примерно в 16 раз ниже характерного значения КТП (110 Вт/см^2) для гидрофильной поверхности. В работе предложена эмпирическая корреляция для расчета КТП гидрофобных поверхностей, с точностью в 12% описывающая полученные опытные данные при варьировании контактного угла смачивания в диапазоне $108^\circ - 153^\circ$. Для кипения воды в условиях свободной конвекции авторами построена карта КТП, включающая данные для гидрофобных и гидрофильных поверхностей и обеспечивающая подробное описание поведения КТП в зависимости от шероховатости и условий смачиваемости поверхности.

Любопытное исследование по влиянию на интенсификацию кипения структурированных поверхностей, объединяющее оптимизацию размера пор поверхности и изменение смачиваемости с использованием метода осаждения для создания бипористых медных покрытий, проводилось Ваном и др. [160]. В работе показано, что увеличение размера дендритов (отростков) пористого покрытия оказывает влияние на смачиваемость (рис. 24). Также отмечено, что исследуемые бипористые покрытия демонстрировали снижение энергии межфазного взаимодействия (что может интенсифицировать процесс отрыва паровых пузырей в процессе кипения). На образце с толщи-

ной пористого покрытия 170 мкм получена максимальная интенсификация теплообмена (КТО в 4.8 раз больше, чем КТО гладкой медной поверхности), кризис пузырькового кипения наступал при довольно высоком значении коэффициента теплоотдачи – $300 \text{ кВт/(м}^2 \text{ К)}$.

В расчетной работе Моисеева и др. [161] представлена попытка моделирования влияния смачиваемости поверхности на интенсивность теплообмена и КТП при кипении жидкости с применением гибридной модели, основанной на использовании метода решеточных уравнений Больцмана и уравнения теплопроводности. В частности, авторами показано, что при низких тепловых потоках наблюдается рост интенсивности теплообмена с увеличением контактного угла смачивания (т.е. гидрофобности покрытия), в то время как в области высоких тепловых потоков интенсивность теплообмена оказывается выше для поверхностей с меньшими контактными углами. КТП сильно зависит от условий смачивания: продемонстрировано снижение КТП в три раза при увеличении контактного угла смачивания от 67° до 110° . Предложенная авторами модель требует дальнейшей доработки, однако уже сейчас дает возможность воспроизвести основные черты развития пузырькового кипения, моделируя динамику процесса от возникновения паровых пузырей до их отрыва (включая переход от пузырькового кипения к пленочному) на поверхностях различной смачиваемости (рис. 25).

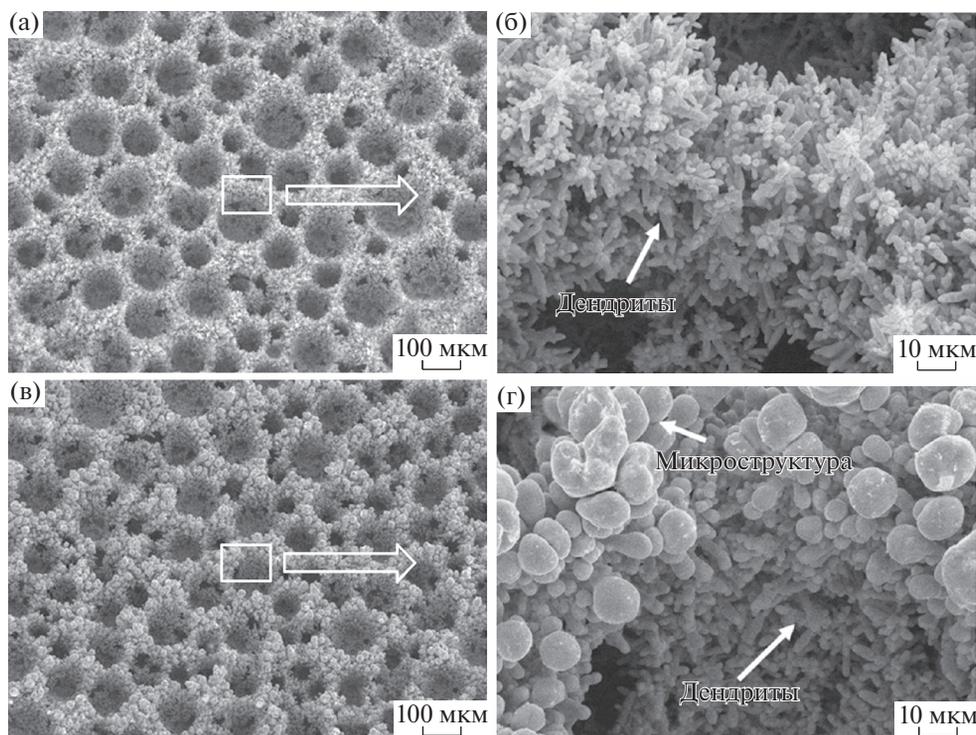


Рис. 24. Фотоснимки (СЭМ) бипористых медных поверхностей [160]: (а) – первый образец, (б) – его увеличенное изображение, (в) – второй образец, (г) – его увеличенное изображение.

Перспективные результаты по поиску оптимальных структур бифильных покрытий получены в современных работах [162–166]. Бец и др. [162] продемонстрировали, что бифильные поверхности могут одновременно интенсифицировать и КТО, и КТП. В своей последующей работе с использованием супербифильных поверхностей [163] авторы показали, что данные поверхности позволяют получать достаточно высокие значения КТП (более 100 Вт/см^2) наряду с весьма высокими КТО – более $100 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \text{ К})$.

Авторы [164] использовали постоянный шаг в 1 мм между гидрофобными пятнами разного диаметра (угол смачивания – 165°), нанесенными на гидрофильное покрытие (угол смачивания – 20°). Для оценки влияния гетерогенной смачиваемости на теплообмен при кипении были протестированы десять бифильных поверхностей с долей площади гидрофобного покрытия по отношению к общей площади (A^*) от 0.19% до 95%. Показано, что величина A^* сильно влияет на динамику парообразования и интенсификацию теплоотдачи: значения КТО и КТП увеличиваются с ростом A^* вплоть до 38.46%. Покрытие № 6 с данной величиной A^* , диаметром гидрофобных пятен 700 мкм и расстоянием между пятнами 300 мкм оказалось наиболее эффективным по теплоотдаче (рис. 26). Это связано с тем, что на покрытиях с $A^* > 38.46\%$ наблюдается более раннее слияние рождающихся на гидрофобных участках пузырьков, что в итоге приводит к образованию паровой прослойки

(развитию кризиса) при меньших температурах перегрева стенки. Также авторы [164] отмечают, что на наиболее эффективном покрытии № 6 наблюдалась наибольшая частота зародышеобразования при наименьших диаметрах пузырей, КТП достиг 197 Вт/см^2 (немного превысив значение в 190 Вт/см^2 , полученное ранее в [162]).

Авторы схожего по постановке исследования [165] варьировали диаметр и шаг пятен супергидрофобного покрытия (угол смачивания – 165°) на супергидрофильной основе (угол смачивания $< 1^\circ$). Результаты подтвердили, что сильный контраст свойств смачиваемости интенсифицирует теплоотдачу на бифильных покрытиях. Авторы считают, что для оптимальных результатов по интенсификации шаг между пятнами гидрофобного покрытия по размеру должен примерно соответствовать отрывному диаметру пузыря. Оптимальный шаг обеспечит высокую плотность центров зародышеобразования и в то же время не будет препятствовать активации соседних центров. В данной работе оптимальной оказалась доля площади супергидрофобных пятен 23% на покрытии с шагом между пятнами 1 мм и диаметром пятен 0.5 мм. Максимальные значения интенсификации на этом покрытии относительно необработанной поверхности составили 38% для КТО и 83% для КТП.

В работе Ямады и соавторов [166], перекликающейся с вышеупомянутой работой [156], продемонстрировано, что бифильные поверхности высокоэффективны при субатмосферных давлениях,

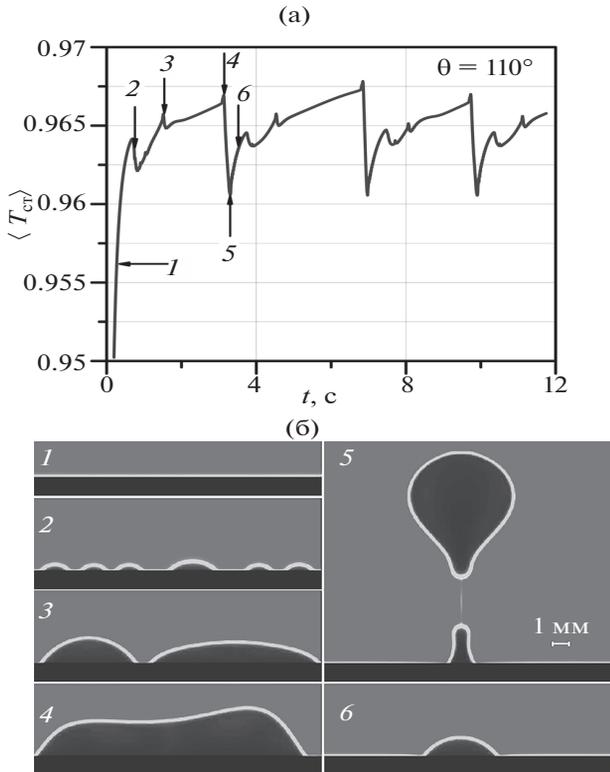


Рис. 25. (а) – зависимость температуры поверхности стенки от времени при $T_{ст} = 0.07 T_{кр}$ и $\theta = 110^\circ$, (б) – изолинии плотности, иллюстрирующие развитие процесса кипения [161].

в том числе показывают себя более эффективными, чем наноструктурированные покрытия [167, 168]. Авторами варьировался шаг и размер пятен гидрофобного покрытия (Ni-TFEO, угол смачивания – 140°), нанесенного на медную подложку. Давление изменялось от атмосферного вплоть до 6.9 кПа. Показано, что при $p = 14.0$ кПа температурный напор закипания может быть уменьшен на 12 К по сравнению с зеркально гладкой медной поверхностью. Бифильное покрытие с наименьшими шагом (1.5 мм) и диаметром (0.5 мм) гидрофобных пятен оставалось эффективным вплоть до давления $p = 14.0$ кПа. Интенсификация теплоотдачи по сравнению с гладкой поверхностью превышала 200% во всем диапазоне изменения теплового потока, достигая пикового значения в 270% при $q = 86.1$ кВт/м². Переход к малоэффективному режиму прерывистого кипения на бифильных поверхностях наблюдался лишь при наименьших значениях давления.

На основе результатов рассмотренных исследований по интенсификации теплообмена с использованием перспективных поверхностей кипения можно заключить следующее:

■ Применение поверхностей, полученных комбинированием методов микро- и наномодификации, согласно авторам [3], позволяет до-

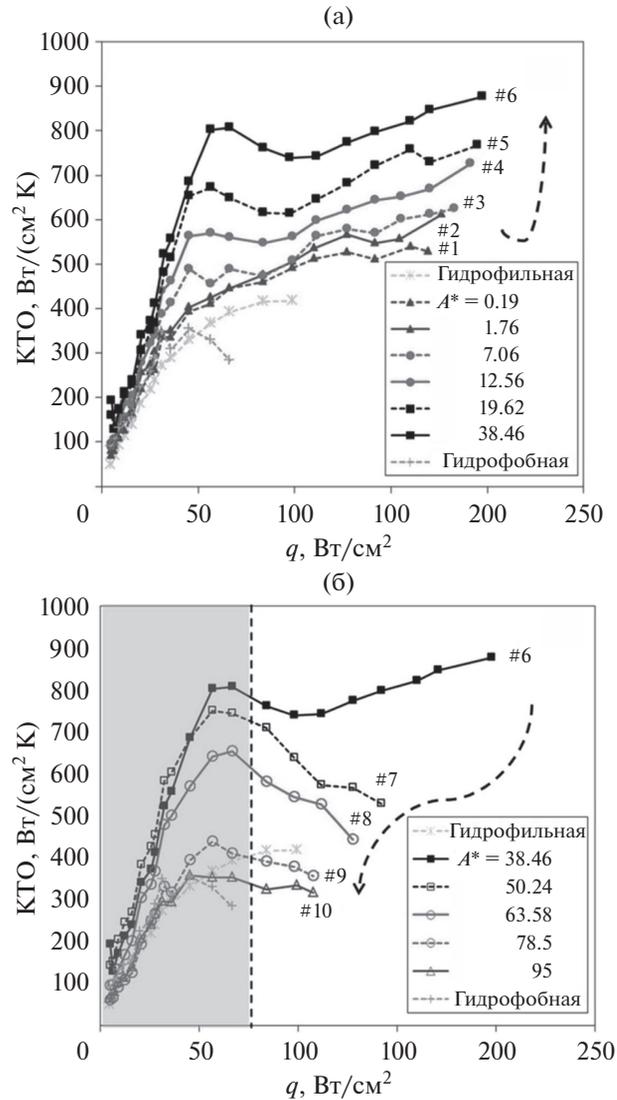


Рис. 26. Зависимость коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока для гидрофильной, гидрофобной и бифильных поверхностей [164]: (а) – образцы № 1–6, (б) – образцы № 6–10.

стичь уникальных результатов по увеличению КТО (до 4361% при кипении воды в большом объеме). Однако подобные поверхности пока являются “штучным” продуктом, их адаптация для использования в теплообменном оборудовании – дело будущих исследований. Применение бипористых покрытий позволяет получить интенсификацию теплообмена при кипении в 3–5 раз [144, 160]. Схожие результаты могут быть достигнуты применением более доступных методов обработки поверхностей (изменение шероховатости, МДР, применение сеточных покрытий и т.д.).

■ Комбинирование микроорегбрения и нанопокрывтия внутренней поверхности канала [3, 135, 136], а также мезоразмерного оребрения и пористого покрытия, размещенного сверху [139], по-

казывает многообещающие результаты, позволяя увеличить КТП в 3–5 раз по сравнению с гладкой поверхностью (до 610 Вт/см² [139]). Однако, помимо вопроса доступности применяемых технологий, остаются сложности, связанные с недолговечностью нанопокрывтий и их чувствительностью к загрязнению. Приведенные величины КТП также вполне достижимы за счет использования более доступных методов модификации поверхностей.

■ Влияние смачиваемости оказывает неоднозначное воздействие на теплоотдачу и КТП. Например, гидрофильность поверхности способствует увеличению КТП, но снижает КТО при кипении. Наличие гидрофобных зон способствует интенсификации КТО при малых и умеренных тепловых потоках, в то же время приводя к раннему развитию кризиса. Также остается проблемным вопрос стойкости наносимых покрытий. Однако, как показывают современные исследования, несмотря на более высокие КТО, демонстрируемые микроструктурированными поверхностями или поверхностями с сеточными покрытиями, применение супергидрофильных покрытий может оказаться весьма перспективным для интенсификации теплообмена в условиях, где по тем или иным причинам невозможно применение развитых поверхностей, а также в условиях субатмосферных давлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что как известные, так и современные методы механической обработки/модификации поверхностей (деформирующее резание, применение сеточных покрытий, создание шероховатости и т.д.) позволяют создавать эффективные интенсифицирующие поверхности, дающие возможность значительно повысить теплоотдачу при кипении и испарении. На основе анализа результатов рассмотренных исследований можно сделать следующие выводы.

Значительная интенсификация теплообмена при кипении в большом объеме и стекающих пленках жидкости (от 4–7-кратного увеличения вплоть до 10–12 раз) может быть реализована на микроструктурированных поверхностях (как коммерческих, так и разрабатываемых исследователями), полученных доступными и неоднократно зарекомендовавшими себя методами. Максимальные подтвержденные в различных исследованиях значения коэффициента теплоотдачи наблюдаются на трехмерных поверхностях с полужакрытыми полостями (“reentrant cavities”), интенсификация пузырькового кипения на которых связана с повышением плотности центров парообразования и снижением температурных напоров закипания и интерпретируется с помощью физических моделей, рассматривающих

циклический процесс роста и отрыва пузырька, формирующегося в полужакрытой полости.

В работах с применением современных комбинированных мультимасштабных покрытий сообщается об увеличении КТП при кипении воды в большом объеме вплоть до пяти раз (610 Вт/см²). Механизм интенсификации теплообмена на таких покрытиях связывается авторами с разделением путей движения пара и жидкости в процессе пузырькового кипения. В то же время сопоставимые значения интенсификации КТП при кипении в большом объеме (4–6 раз) и в стекающих пленках жидкости (до трех раз по сравнению с гладкой поверхностью) наблюдаются на поверхностях с трехмерными микроструктурами, полученными более доступным методом деформирующего резания.

Интенсификация процесса испарения стекающих пленок жидкости с применением развитых поверхностей, влияющих на гидродинамику течения, позволяет, как правило, увеличить коэффициент теплоотдачи в 2–3 раза. Интенсификация происходит за счет увеличения площади теплоотдающей поверхности и турбулизации потока жидкости в пристенной области; вклад микрослоевого испарения менисков, образующихся при течении пленки жидкости по микрорельефу, в настоящее время уточняется. Развитые поверхности испарения, как правило, позволяют получить двухкратное увеличение КТП при испарении стекающих пленок жидкости.

Применение современных бифильных покрытий позволяет заметно интенсифицировать теплоотдачу, вместе с тем практически не уменьшая КТП. Особенно заметной может быть интенсификация теплоотдачи по сравнению с необработанной поверхностью (на 200% и более) в условиях пониженных давлений.

В отдельных исследованиях с применением авторских мультимасштабных поверхностей, регулирующих протекание процессов пузырькового кипения, сообщается о рекордных увеличениях теплоотдачи и КТП [3, 139]. Положительно оценивая подобные перспективные исследования, следует учитывать, что из-за сложности применяемых в них методов модификации, а также процессов деградации, характерных для нанопокрывтий, на данный момент несколько преждевременно говорить о практическом применении подобных поверхностей. В то же время поверхности и покрытия, созданные с помощью продолжающих совершенствоваться известных методов модификации (МДР, МДО, сеточные покрытия и т.д.) и их комбинаций, несомненно, могут рассматриваться как перспективные для дальнейших исследований и последующего применения в современном теплообменном оборудовании.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-18-50264; исследования влияния смачиваемости

мости поверхности на теплоотдачу при кипении выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Surtaev A., Serdyukov V., Zhou J., Pavlenko A., Tumanov V.* An Experimental Study of Vapor Bubbles Dynamics at Water and Ethanol Pool Boiling at Low and High Heat Fluxes // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2018. V. 126. Part B. P. 297.
2. *Зубков Н.Н., Битюцкая Ю.Л.* Способ получения развитой штырьковой теплообменной поверхности. Патент РФ № 2679815. 2019.
3. *Jaikumar A., Kandlikar S.G.* Ultra-High Pool Boiling Performance and Effect of Channel Width with Selectively Coated Open Microchannels // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2016. V. 95. P. 795.
4. *Jakob M.* Heat Transfer. N.Y.: John Wiley & Sons, 1949. P. 636–638.
5. *Webb R.L.* Odyssey of the Enhanced Boiling Surface // *J. Heat Transfer.* 2004. V. 126. P. 1051.
6. *Толубинский В.И.* Теплообмен при кипении в условиях свободной конвекции // *Тр. Ин-та теплоэнергетики.* 1950. № 2. С. 19.
7. *Лабунцов Д.А.* Приближенная теория теплообмена при развитом пузырьковом кипении // *Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт.* 1963. Т. 1. С. 58.
8. *Данилова Г.Н.* Влияние давления и температуры насыщения на теплообмен при кипении фреонов // *Теплообмен при конденсации и кипении.* Тр. ЦКТИ. 1965. № 57. С. 56.
9. *Данилова Г.Н., Куприянова А.В.* Коэффициенты теплоотдачи при кипении фреонов С-318 и 21 на горизонтальной трубке // *Холод. техника.* 1967. № 11. С. 15.
10. *Данилова Г.Н., Куприянова А.В.* Обобщение данных по теплоотдаче при кипении аммиака // *Холод. техника.* 1971. № 6. С. 39.
11. *Поволоцкая Н.М.* Исследование теплообмена при кипении фреона-502 в пучке труб. М.: ВНИИХИ, 1969.
12. *Куприянова А.В.* Теплоотдача при кипении аммиака на горизонтальных трубах // *Холод. техника.* 1970. № 11. С. 40.
13. *Гогонин И.И.* Теплообмен при кипении фреона-21 в условиях свободной конвекции // *Холод. техника и технология.* 1970. № 3. С. 24.
14. *Ягов В.В., Лабунцов Д.А.* Интенсификация теплообмена и стабилизация процесса кипения в области весьма низких давлений // *ИФЖ.* 1971. Т. 20. № 6. С. 231.
15. *Zuber N.* On the Stability of Boiling Heat Transfer // *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.* 1958. V. 80. P. 711.
16. *Young R.K.* Improved Nucleate Boiling Heat Transfer // *Chem. Eng. Progress.* 1964. V. 60. P. 53.
17. *Bergles A.E., Rohsenow W.M.* The Determination of Forced-Convection Surface-Boiling Heat Transfer // *ASME J. Heat Transfer.* 1964. V. 86. P. 365.
18. *Данилова Г.Н., Богданов С.Н., Иванов О.П., Медникова Н.М.* Теплообменные аппараты холодильных установок. Л.: Машиностроение, 1973. 328 с.
19. *Jacob M., Linke W.* Boiling Heat Transfer // *Phys. Z.* 1935. V. 36. Iss. 2. P. 267.
20. *Westwater J.W.* Boiling Heat Transfer // *American Scientist.* 1959. V. 47. № 3. P. 427.
21. *Clark H.B., Strenge P.S., Westwater J.W.* Active Sites for Nucleate Boiling // *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1959. V. 55. Iss. 29. P. 103.
22. *Kurihara H.M., Myers J.E.* The Effects of Superheat and Surface Roughness on Boiling Coefficients // *AIChE J.* 1960. V. 6. P. 83.
23. *Антуфьев В.М., Гусев Е.К.* Интенсификация теплообмена оребренных поверхностей при поперечном обтекании // *Теплоэнергетика.* 1968. № 7. С. 31.
24. *Дюндин В.А.* Исследование теплообмена при кипении фреона-12 на гладкой и ребристых трубках // *Холод. техника.* 1969. № 11. С. 16.
25. *Данилова Г.Н., Бельский В.К.* Исследование теплоотдачи при кипении фреонов 113 и 12 на трубках различной шероховатости // *Холод. техника.* 1970. № 3. С. 24.
26. *Николаев Г.П., Токалов Ю.К.* Кризис кипения на поверхностях с пористым покрытием // *ИФЖ.* 1974. № 1. С. 5.
27. *Кузма-Кичта Ю.А., Москвин В.Н., Сорокин Д.Н.* Исследование теплоотдачи при кипении воды на поверхности с пористым покрытием в широком диапазоне давлений // *Теплоэнергетика.* 1982. № 3. С. 53.
28. *Гоголин А.А., Данилова Г.Н., Азарсков В.М., Медникова Н.М.* Интенсификация теплообмена в испарителях холодильных машин / Под ред. Гоголина А.А. М.: Изд-во Легк. и пищев. пром-ти, 1982. 24 с.
29. *Вилемас Ю.В., Воронин Г.И., Дзюбенко Б.В., Дрейцер Г.А.* Интенсификация теплообмена. Успехи теплопередачи. Т. 2 / Под ред. Жукаускаса А.А., Калинина Э.К. Вильнюс: Москлас, 1988.
30. *Калинин Э.К., Дрейцер Г.А., Копп И.З., Мякочин А.С.* Эффективные поверхности теплообмена. М.: Энергоатомиздат, 1998. 407 с.
31. *Thome J.R.* Enhanced Boiling Heat Transfer. N.Y.: Hemisphere Publ. Corp. (Taylor & Francis), 1990.
32. *Webb R.L.* Principles of Enhanced Heat Transfer. N.Y.: Wiley, 1994.
33. *Bergles A.E.* Techniques to Enhance Heat Transfer. In Handbook of Heat Transfer. 3rd ed. / Eds. Rohsenow W.M., Hartnett J.P., Cho Y.I. N.Y.: McGraw-Hill, 1998.
34. *Bergles A.E., Jensen M.K., Shome B.* Bibliography on Enhancement of Convective Heat and Mass Transfer / Report HTL-23. Troy, N.Y.: Rensselaer Polytechnic Institute. Heat Transfer Laboratory, 1995.
35. *Bejan A., Kraus A.D.* Heat Transfer Handbook. V. 1. John Wiley & Sons, 2003.
36. *Thome J.R.* Engineering Data Book III. Wolverine Tube, Inc., 2004.
37. *Webb R.L.* Donald Q. Kern Lecture Award Paper: Odyssey of the Enhanced Boiling Surface // *J. Heat Transfer.* 2004. V. 126. № 6. P. 1051.
38. *Ribatski G., Jacobi A.M.* Falling-Film Evaporation on Horizontal Tubes. A Critical Review // *Int. J. Refrigeration.* 2005. V. 28. № 5. P. 635.
39. *Дзюбенко Б.В., Кузма-Кичта Ю.А., Леонтьев А.И., Федик И.И., Холпанов Л.П.* Интенсификация тепло- и массообмена на макро-, микро- и наномасштабах. М.: ФГУП «ЦНИИАТОМИНФОРМ», 2008. 532 с.
40. *Попов И.А., Махьянов Х.М., Гуреев В.М.* Физические основы и промышленное применение интенсификации теплообмена. Казань: Центр инновац. технол., 2009.

41. *Овсянник А.В.* Моделирование процессов теплообмена при кипении жидкостей. Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого, 2012.
42. *Attinger D., Frankiewicz C., Betz A.R., Schutzius T.M., Ganguly R., Das A., Megaridis C.M.* Surface Engineering for Phase Change Heat Transfer: A Review // *MRS Energy & Sustainability*. 2014. V. 1. P. 4.
43. *Bhavnani S., Narayanan V., Qu W., Jensen M., Kandlikar S., Kim J., Thome J.* Boiling Augmentation with Micro/Nanostructured Surfaces: Current Status and Research Outlook // *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* 2014. V. 18. № 3. P. 197.
44. *McCarthy M., Gerasopoulos K., Maroo S.C., Hart A.J.* Materials, Fabrication, and Manufacturing of Micro/Nanostructured Surfaces for Phase-Change Heat Transfer Enhancement // *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* 2014. V. 18. P. 288.
45. *Kim D.E., Yu D.I., Jerng D.W., Kim M.H., Ahn H.S.* Review of Boiling Heat Transfer Enhancement on Micro/Nanostructured Surfaces // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2015. V. 66. P. 173.
46. *Shojaeian M., Koşar A.* Pool Boiling and Flow Boiling on Micro- and Nanostructured Surfaces // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2015. V. 63. P. 45.
47. *Павленко А.Н., Печеркин Н.И., Володин О.А.* Теплообмен и кризисные явления в стекающих пленках жидкости при испарении и кипении. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2016. 196 с.
48. *Суртаев А.С., Сердюков В.С., Павленко А.Н.* Нанотехнологии в теплофизике: теплообмен и кризисные явления при кипении // *Рос. нанотехнологии*. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 18.
49. *Гогонин И.И.* Теплообмен при пузырьковом кипении. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 227 с.
50. *Liang G., Mudawar I.* Review of Pool Boiling Enhancement by Surface Modification // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2019. V. 128. P. 892.
51. *Сиротин А.Г., Двойрис А.Д., Игнатов Л.Н., Холоднов В.А.* Повышение эффективности холодильных установок за счет применения в теплообменниках-испарителях труб с пористым покрытием // *Газовая промышленность*. 1976. № 12. С. 28.
52. *Боришанская А.В.* О теплоотдаче при кипении фреонов на поверхностях с пористыми металлическими покрытиями // *Холод. техника*. 1979. № 12. С. 17.
53. *Сиротин А.Г.* Экспериментальное исследование процесса кипения углеводородных жидкостей на пористых поверхностях // *Кипение и конденсация*. Рига: Наука, 1984. С. 20.
54. *Васильев Л.Л., Овсянник А.В., Новиков И.Н.* Обобщение экспериментальных данных по теплообмену при кипении пропана на медных спеченных капиллярно-пористых покрытиях // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П.О. Сухого*. 2001. № 2. С. 3.
55. *Fujie K., Nakayama W., Kuwahara H., Kakizaki K.* Heat Transfer Wall for Boiling Liquids. U.S. Patent 4060125. 1977.
56. *Saier M., Kastner H.W., Klockler R.Y.* And T-Finned Tubes and Methods and Apparatus for Their Making. U.S. Patent 4179911. 1979.
57. *Fujikake J.* Heat Transfer Tube for Use in Boiling Type Heat Exchangers and Method of Producing the Same. U.S. Patent 4216826. 1980.
58. *Thors P., Clevinger N.R., Campbell B., Tyler J.T.* Heat Transfer Tubes and Methods of Fabrication Thereof. U.S. Patent 5697430. 1997.
59. *Webb R.L., Pais C.* Nucleate Pool Boiling Data for Five Refrigerants on Plain, Integral-Fin and Enhanced Tube Geometries // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1992. V. 35. № 8. P. 1893.
60. *Zubkov N.N., Ovchinnikov A.I.* Method of Producing a Surface with Alternating Ridges and Depressions and a Tool for Carrying Out the Said Method. European U.S. Patent 0727269. 1996.
61. *Thors P., Zoubkov N.* Heat Transfer Tube Including Enhanced Heat Transfer Surfaces. US. Patent 731137. 2007.
62. *Thors P., Zoubkov N.* Method for Making Enhanced Heat Transfer Surfaces. US. Patent 8573022. 2013.
63. *Jung D., An K., Park J.* Nucleate Boiling Heat Transfer Coefficients of HCFC22, HFC134a, HFC125, and HFC32 on Various Enhanced Tubes // *Int. J. Refrigeration*. 2004. V. 27. № 2. P. 202.
64. *Christians M., Thome J.R.* Falling Film Evaporation on Enhanced Tubes. Part 1: Experimental Results for Pool Boiling, Onset-of-Dryout and Falling Film Evaporation // *Int. J. Refrigeration*. 2012. V. 35. № 2. P. 300.
65. *Habert M., Thome J.R.* Falling-Film Evaporation on Tube Bundle with Plain and Enhanced Tubes. Part I: Experimental Results // *Exp. Heat Transfer*. 2010. V. 23. № 4. P. 259.
66. *Chen T.* An Experimental Investigation of Nucleate Boiling Heat Transfer from an Enhanced Cylindrical Surface // *Appl. Therm. Eng.* 2013. V. 59. Iss. 1–2. P. 355.
67. *Li W., Wu X.-Y., Luo Z., Webb R.L.* Falling Water Film Evaporation on Newly-Designed Enhanced Tube Bundles // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2011. V. 54. Iss. 13–14. P. 2990.
68. *Huang L.-D.* Pool Boiling Correlations for Structured Fin Tubes // *Proc. 10th Int. Conf. on Boiling and Condensation Heat Transfer*. Nagasaki, Japan, 2018.
69. *Ayub Z.H., Bergles A.E.* Pool Boiling from GEWA Surfaces in Water and R-113 // *Wärme-und Stoffübertragung*. 1987. Bd. 21. S. 209.
70. *Fagerholm N.E., Ghazanfari A.R., Kivioja K., Järvinen E.* Boiling Heat Transfer Performance of Plain and Porous Tubes in Falling Film Flow of Refrigerant R114 // *Wärme-und Stoffübertragung*. 1987. Bd. 21. № 6. S. 343.
71. *McNeil D.A., Burnside B.M., Miller K.M., Tarrad A.H.* A Comparison between High Flux and Plain Tubes for Boiling Pentane in a Horizontal Kettle Reboiler // *Appl. Therm. Eng.* 2002. № 2. P. 803.
72. *Roques J.F., Thome J.R.* Falling Films on Arrays of Horizontal Tubes with R-134a. Pt. I: Boiling Heat Transfer Results for Four Types of Tubes // *Heat Transfer Eng.* 2007. V. 28. № 5. P. 398.
73. *Kim N.H., Choi K.K.* Nucleate Pool Boiling on Structured Enhanced Tubes Having Pores with Connecting Gaps // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2001. V. 44. № 1. P. 17.
74. *Liu Z.H., Yi J.* Enhanced Evaporation Heat Transfer of Water and R11 Falling Film with the Roll-Worked Enhanced Tube Bundle // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2001. V. 25. P. 447.
75. *Liu Z.H., Yi J.* Falling Film Evaporation Heat Transfer of Water/Salt Mixtures from Roll-Worked Enhanced

- Tubes and Tube Bundle // *Appl. Therm. Eng.* 2002. V. 22. № 1. P. 83.
76. Zhao C.Y., Jin P.H., Ji W.T., He Y.L., Tao W.Q. Experimental Investigations of R134a and R123 Falling Film Evaporation on Enhanced Horizontal Tubes // *Int. J. Refrigeration*. 2017. V. 75. P. 190.
 77. Jin P.H., Zhao C.Y., Ji W.T., Tao W.Q. Experimental Investigation of R410A and R32 Falling Film Evaporation on Horizontal Enhanced Tubes // *Appl. Therm. Eng.* 2018. V. 137. P. 739.
 78. Zoubkov N.N., Ovchinnikov A.I., Vasil'ev S.G. Tool–Workpiece Interaction in Deformational Cutting // *Russ. Eng. Res.* 2016. V. 36. № 3. P. 209.
 79. Yakomaskin A.A., Afanasiev V.N., Zubkov N.N., Mor-skoy D.N. Investigation of Heat Transfer in Evaporator of Microchannel Loop Heat Pipe // *J. Heat Transfer*. 2013. V. 135. № 10. P. 101006.
 80. Битюцкая Ю.Л. Получение штырьковых теплооб-менных структур повышенной теплогидравличе-ской эффективности методом деформирующего резания: Дис. ... канд. тех. наук. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019.
 81. Shchelchikov A.V., Popov I.A., Zubkov N.N. Boiling of a Liquid on Microstructured Surfaces under Free-Con-vection Conditions // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2016. V. 89. № 5. P. 1152.
 82. Попов И.А., Шелчков А.В., Гортышов Ю.Ф., Зуб-ков Н.Н. Интенсификация теплоотдачи и крити-ческие тепловые потоки при кипении на поверх-ностях с микрооребрением // *ТВТ*. 2017. Т. 55. Вып. 4. С. 537.
 83. Антаненкова И.С., Сухих А.А., Ежов Е.В. Тепло-технические характеристики испарителя и кон-денсатора ТНУ на R22 с поверхностями, обрабо-танными по технологии деформирующего реза-ния // *Холод. техника*. 2016. № 10. С. 30.
 84. Volodin O., Pecherkin N., Pavlenko A., Zubkov N. Surface Microstructures for Boiling and Evaporation Enhancement in Falling Films of Low-Viscosity Flu-ids // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2020. V. 155. P. 119722.
 85. Ayub Z.H. Pool Boiling from GEWA Surfaces in Water and R-113. Retrospective Theses and Dissertations. 1986. Paper. 7979. <https://doi.org/10.1007/BF01004023>
 86. Гогонин И.И. Теплообмен при кипении жидкости в пленке, движущейся под действием силы тяже-сти // *ИФЖ*. 2010. Т. 83. № 4. С. 821826.
 87. Pavlenko A.N., Lel V.V. Heat Transfer and Crisis Phenomena in Falling Films of Cryogenic Liquid // *Russ. J. Eng. Thermophys.* 1997. V. 7. № 3–4. P. 177.
 88. Попов И.А., Шелчков А.В., Зубков Н.Н., Лэй Р.А., Гортышов Ю.Ф. Теплоотдача при кипении раз-личных жидкостей на микроструктурированных поверхностях // *Изв. вузов. Авиаци. техника*. 2014. № 4. С. 49.
 89. Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н., Зуб-ков Н.Н., Битюцкая Ю.Л. Влияние типа структу-рирования поверхности на теплоотдачу при испа-рении и кипении в стекающих пленках // *Интер-экспо ГЕО-Сибирь*. 2017. Т. 5. № 1. С. 157.
 90. Volodin O.A., Pecherkin N.I., Pavlenko A.N., Zubkov N.I. Heat Transfer and Crisis Phenomena at Boiling of Refrigerant Films Falling Down the Surfaces Obtained by Deformational Cutting // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. 2017. V. 5. P. 215.
 91. Volodin O.A., Pecherkin N.I., Pavlenko A.N., Zubkov N.I. Heat Transfer at Boiling of R114/R21 Refrigerants Mixture Film on Microstructured Surfaces // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publ.* 2017. V. 917. № 1. P. 012035.
 92. Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н., Сте-панов К.А., Зубков Н.Н. Влияние типа микро-структурирования стенки на теплообмен при кипении в стекающих пленках маловязкой жид-кости // *Тепловые процессы в технике*. 2019. Т. 11. № 1. С. 16.
 93. Volodin O.A., Pecherkin N.I., Pavlenko A.N., Zubkov N.N. The Influence of the Surface Structuring Type on Heat Transfer in Falling Films of Refrigerant Mixture // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publ.* 2019. V. 1369. № 1. P. 012046.
 94. Pavlenko A.N., Kuznetsov D.V., Volodin O.A., Zubkov N.N. Heat Transfer and Dynamics of Transient Processes at Liquid Film Flowing on Smooth and Modified Sur-faces // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publ.* 2019. V. 1369. № 1. P. 012052.
 95. Stepanov K., Mukhin D., Zubkov N. Desorption of Aqueous Solution of Lithium Bromide on Enhanced Surfaces in a Single-Stage Lithium-Bromide Absorp-tion Chiller // *J. Eng. Thermophys.* 2019. V. 28. № 4. P. 529.
 96. Chien L.H., Tsai Y.L. An Experimental Study of Pool Boiling and Falling Film Vaporization on Horizontal Tubes in R-245fa // *Appl. Therm. Eng.* 2011. V. 31. № 17–18. P. 4044.
 97. Dabek L., Kapjor A., Orman L.J. Ethyl Alcohol Boiling Heat Transfer on Multilayer Meshed Surfaces AIP Conference Proceedings // *AIP Publ. LLC*. 2016. V. 1745. № 1. P. 020005.
 98. Zhang S., Jiang X., Li Y. et al. Extraordinary Boiling Enhancement through Micro-Chimney Effects in Gradient Porous Micromeshes for High-Power Appli-cations // *Energy Convers. Manage.* 2020. V. 209. P. 112665.
 99. Salvagnini W., Taqueda M.A. Falling-Film Evaporator with Film Promoters // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. № 21. P. 6832.
 100. Gerlach D.W., Joshi Y.K. Boiling Performance of Flou-rinert PF 5060 on Confined and Unconfined Wire Meshes Soldered to the Substrate // *ASME 2005 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. American Society of Mechanical Engi-neers Digital Collection*. 2005. P. 807.
 101. Franco A., Latrofa E.M., Yagov V.V. Heat Transfer Enhancement in Pool Boiling of a Refrigerant Fluid with Wire Nets Structures // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2006. V. 30(3). P. 263.
 102. Nishikawa K., Ito T., Tanaka K. Enhanced Heat Trans-fer by Nucleate Boiling on a Sintered Metal Layer // *Heat Transfer – Jpn. Res.* 1979. V. 8(2). P. 65.
 103. Rannenbergh M., Beer H. Heat Transfer by Evaporation in Capillary Porous Wire Mesh Structures // *Lett. Heat Mass Transfer*. 1980. V. 7. № 6. P. 425.
 104. Xin M.D., Chao Y.D. Analysis and Experiment of Boil-ing Heat Transfer on T-Shaped Finned Surfaces // *Chem. Eng. Commun.* 1987. V. 50. № 1–6. P. 185.
 105. Åkesjö A., Gourdon M., Vamling L., Innings F., Sasic S. Modified Surfaces to Enhance Vertical Falling Film Heat Transfer – An Experimental and Numerical Study // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2019. V. 131. P. 237.

106. *Pecherkin N.I., Pavlenko A.N., Volodin O.A.* Heat Transfer in Falling Film of the Refrigerants Mixture on a Vertical Tube with Wire Mesh // Proc. 3rd Int. Workshop on Heat Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control (IWHT2015). Oct. 16–19, 2015. Taipei, Taiwan. № IWHT2015-1049.
107. *Володин О.А., Печеркин Н.И., Павленко А.Н., Зубков Н.Н.* Интенсификация теплообмена при гравитационном течении пленки жидкости микро-структурированием теплоотдающей поверхности // XIV Междун. науч. конгресс. Междун. науч. конф. “СИБОПТИКА-2018”. Сб. матер. Интерэкспо ГЕО-Сибирь. Новосибирск: СГУГиТ, 2018. Т. 1. С. 193.
108. *Aviles M.L.* Experiments on Falling Film Evaporation of a Water-Ethylene Glycol Mixture on a Surface with Longitudinal Grooves. Ph. D. Thesis. Berlin: University of Technology, 2007.
109. *Zaitsev D.V., Aviles M.L., Auracher H., Kabov O.A.* Rupture of a Subcooled Liquid Film Falling Down a Heated Grooved Surface // Microgravity Sci. Technol. 2007. V. 19(3–4). P. 71.
110. *Rocha S.P., Kannengieser O., Cardoso E.M., Passos J.C.* Nucleate Pool Boiling of R-134a on Plain and Micro-Finned Tubes // Int. J. Refrigeration. 2013. V. 36. № 2. P. 456.
111. *Berenson P.J.* Experiments on Pool-Boiling Heat Transfer // Int. J. Heat Mass Transfer. 1962. V. 5. № 10. P. 985.
112. *Jones B.J., McHale J.P., Garimella S.V.* The Influence of Surface Roughness on Nucleate Pool Boiling Heat Transfer // J. Heat Transfer. 2009. V. 131. № 12. P. 121009.
113. *Kang M.G.* Effect of Surface Roughness on Pool Boiling Heat Transfer // Int. J. Heat Mass Transfer. 2000. V. 43. № 22. P. 4073.
114. *Григорьев В.А., Павлов Ю.М., Аметистов Е.В.* Кипение криогенных жидкостей. М.: Энергия, 1977. 289 с.
115. *Кутепов А.М., Стерман Л.С., Стюшин Н.Г.* Гидродинамика и теплообмен при парообразовании. М.: Высш. школа, 1986. 447 с.
116. *Гогонин И.И.* Зависимость теплообмена при кипении от свойств и геометрических параметров теплоотдающей стенки // ТВТ. 2006. V. 44. № 6. С. 918.
117. *Hosseini R., Gholaminejad A., Nabil M., Samadinia M.H.* Concerning the Effect of Surface Material on Nucleate Boiling Heat Transfer of R-113 // ASME/JSME 2011 8th Therm. Eng. Joint Conf. – American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2011.
118. *Nakayama W., Daikoku T., Kuwahara H., Nakajima T.* Dynamic Model of Enhanced Boiling Heat Transfer on Porous Surfaces. Pt. I: Experimental Investigation // ASME J. Heat Transfer. 1980. V. 102. P. 445.
119. *Chien L.H., Webb R.L.* A Nucleate Boiling Model for Structured Enhanced Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 1998. V. 41(14). P. 2183.
120. *Jiang Y.Y., Wang W.C., Wang D., Wang B.X.* Boiling Heat Transfer on Machined Porous Surfaces with Structural Optimization // Int. J. Heat Mass Transfer. 2001. V. 44. № 2. P. 443.
121. *Márkus A., Házgi G.* Numerical Simulation of the Detachment of Bubbles from a Rough Surface at Microscale Level // Nucl. Eng. Des. 2012. V. 248. P. 263.
122. *Fujita Y.* Boiling and Evaporation of Falling Film on Horizontal Tubes and Its Enhancement on Grooved Tubes // Heat Transfer Enhancement of Heat Exchangers. Dordrecht: Springer, 1999. P. 325.
123. *Gambaryan-Roisman T., Stephan P.* Heat Transfer Analysis of Falling Film Evaporation on Structured Surfaces // Int. Heat Transfer Conf. Digital Library. Grenoble, France, 2002. V. 3. P. 449.
124. *Lorentz J.J., Yung D.* Combined Boiling and Evaporation of Liquid Films on Horizontal Tubes // Proc. 5th OTEC Conf. 1978. V. 3. P. 46.
125. *Rifert V.G., Podberezny V.I., Putilin J.V., Nikitin J.G., Barabash P.A.* Heat Transfer in Thin Film-Type Evaporator with Profile Tubes // Desalination. 1989. V. 74. P. 363.
126. *Putilin J.V., Podberezny V.L., Rifert V.G.* Evaporation Heat Transfer in Liquid Films Flowing Down Horizontal Smooth and Longitudinally Profiled Tubes // Desalination. 1996. V. 105. № 1–2. P. 165.
127. *Pecherkin N.I., Pavlenko A.N., Volodin O.A.* Heat Transfer and Critical Heat Flux at Evaporation and Boiling in Refrigerant Mixture Films Falling Down the Tube with Structured Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 90. P. 149.
128. *Язов В.В.* Теплообмен при развитом пузырьковом кипении жидкостей // Теплоэнергетика. 1988. № 2. С. 4.
129. *Yagov V.V.* Predicting Method for Heat Transfer Coefficient at Binary Mixtures Nucleate Boiling // Heat Transfer Conf. 1998. V. 2. P. 545.
130. *Ramaswamy C., Joshi Y., Nakayama W., Johnson W.B.* Semi-Analytical Model for Boiling from Enhanced Structures // Int. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46. № 22. P. 4257.
131. *Haider I., Webb R.L.* A Transient Micro-Convection Model of Nucleate Pool Boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 1997. V. 40(15). P. 3675.
132. *Liang G., Mudawar I.* Pool Boiling Critical Heat Flux (CHF). Pt. 1: Review of Mechanisms, Models, and Correlations // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 117. P. 1352.
133. *Дедов А.В.* Обзор современных методов интенсификации теплообмена при пузырьковом кипении // Теплоэнергетика. 2019. № 12. С. 18.
134. *Khan S.A., Atieh M.A., Koç M.* Micro-Nano Scale Surface Coating for Nucleate Boiling Heat Transfer: A Critical Review // Energies. 2018. V. 11(11). P. 3189.
135. *Jaikumar A., Kandlikar S.G.* Enhanced Pool Boiling Heat Transfer Mechanisms for Selectively Sintered Open Microchannels // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 88. P. 652.
136. *Jaikumar A., Kandlikar S.G.* Enhanced Pool Boiling for Electronics Cooling Using Porous Fin Tops on Open Microchannels with FC-87 // Appl. Therm. Eng. 2015. V. 91. P. 426.
137. *Gheitaghy A.M., Saffari H., Mohebbi M.* Investigation Pool Boiling Heat Transfer in U-Shaped Mesochannel with Electrodeposited Porous Coating // Exp. Therm. Fluid Sci. 2016. V. 76. P. 87.
138. *Akbari E., Gheitaghy A.M., Saffari H., Hosseinalipour S.M.* Effect of Silver Nanoparticle Deposition in Re-entrant Inclined Minichannel on Bubble Dynamics for Pool Boiling Enhancement // Exp. Therm. Fluid Sci. 2017. V. 82. P. 390.
139. *Bai L., Zhang L., Lin G., Peterson G.P.* Pool Boiling with High Heat Flux Enabled by a Porous Artery

- Structure // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108(23). P. 233901.
140. Kim H., Park Y., Kim H., Lee C., Jerng D.W., Kim D.E. Critical Heat Flux Enhancement by Single-Layered Metal Wire Mesh with Micro and Nano-Sized Pore Structures // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 115. P. 439.
 141. Шустов М.В., Кузма-Кичта Ю.А., Лавриков А.В. Покрытие микроканала наночастицами – эффективный метод повышения критической тепловой нагрузки // Теплоэнергетика. 2017. Т. 4. С. 72.
 142. Кузма-Кичта Ю.А., Лавриков А.В., Шустов М.В., Чурсин П.С., Чистякова А.В., Звонарев Ю.А., Жуков В.М., Васильева Л.Т. Исследование интенсификации теплообмена при кипении воды на поверхности с микро- и нанорельефом // Теплоэнергетика. 2014. № 3. С. 35.
 143. Surtaev A.S., Pavlenko A.N., Kalita V.I., Kuznetsov D.V., Komlev D.I., Radyuk A.A., Ivannikov A.Y. The Influence of Three-Dimensional Capillary-Porous Coatings on Heat Transfer at Liquid Boiling // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. № 4. P. 391.
 144. Surtaev A., Kuznetsov D., Serdyukov V., Pavlenko A., Kalita V., Komlev D., Ivannikov A., Radyuk A. Structured Capillary-Porous Coatings for Enhancement of Heat Transfer at Pool Boiling // Appl. Therm. Eng. 2018. V. 133. P. 532.
 145. Васильев Н.В., Вараксин А.Ю., Зейгарник Ю.А., Ходаков К.А. Характеристики кипения воды, недогретой до температуры насыщения, на структурированных поверхностях // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 712.
 146. Бессмельцев В.П., Павленко А.Н., Жуков В.И. Разработка технологии создания структурированных капиллярно-пористых покрытий методом 3D-печати для интенсификации теплообмена при кипении // Автометрия. 2019. Т. 55. № 6. С. 25.
 147. Bock B.D., Bucci M., Markides C.N., Thome J.R., Meyer J.P. Pool Boiling of Refrigerants over Nanostructured and Roughened Tubes // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 162. P. 120387.
 148. Young R.K., Hummel R.L. Improved Nucleate Boiling Heat Transfer // Chem. Eng. Progress. 1964. V. 60. № 7. P. 53.
 149. Vachon R.I., Nix G.E. Pool Boiling Heat Transfer from Teflon-Coated Stainless Steel // Trans. ASME. Ser. C. 1969. № 3. P. 73.
 150. Takata Y., Hidaka S., Masuda M., Ito T. Pool Boiling on a Superhydrophilic Surface // Int. J. Energy Res. 2003. V. 27. № 2. P. 111.
 151. Takata Y., Hidaka S., Yamashita A., Yamamoto H. Evaporation of Water Drop on a Plasma-Irradiated Hydrophilic Surface // Int. J. Heat Fluid Flow. 2004. V. 25. № 2. P. 320.
 152. Takata Y., Hidaka S., Cao J.M., Nakamura T., Yamamoto H., Masuda M., Ito T. Effect of Surface Wettability on Boiling and Evaporation // Energy. 2005. V. 30. № 2–4. P. 209.
 153. Takata Y., Hidaka S., Uraguchi T. Boiling Feature on a Super Water-Repellent Surface // Heat Transfer Eng. 2006. V. 27. № 8. P. 25.
 154. Jo H., Ahn H.S., Kang S., Kim M.H. A Study of Nucleate Boiling Heat Transfer on Hydrophilic, Hydrophobic and Heterogeneous Wetting Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2011. V. 54. № 25–26. P. 5643.
 155. Гогонин И.И. Влияние краевого угла смачивания на теплоотдачу при кипении // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17. № 2. С. 261.
 156. He H., Yamada M., Hidaka S., Kohno M., Takahashi K., Takata Y. Enhanced Boiling Surface with Hydrophobic Circle Spots Evaporator of Looped Thermosiphon // Proc. 13th Int. Conf. on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. 17–19 July 2017. P. 365.
 157. Suroto B.J., Kohno M., Takata Y. Surface Wettability and Subcooling on Nucleate Pool Boiling Heat Transfer // AIP Conf. Proc. AIP Publ. LLC, 2018. V. 1927. № 1. P. 030047.
 158. Surtaev A.S., Serdyukov V.S., Safonov A.I. Enhancement of Boiling Heat Transfer on Hydrophobic Fluoropolymer Coatings // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2018. V. 6. № 3. P. 269.
 159. Kim J.S., Girard A., Jun S., Lee J., You S.M. Effect of Surface Roughness on Pool Boiling Heat Transfer of Water on Hydrophobic Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 118. P. 802.
 160. Wang Y.Q., Luo J.L., Heng Y., Mo D.C., Lyu S.S. Wettability Modification to Further Enhance the Pool Boiling Performance of the Micro Nano Bi-Porous Copper Surface Structure // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 119. P. 333.
 161. Moiseev M.I., Fedoseev A., Shugaev M.V., Surtaev A.S. Hybrid Thermal Lattice Boltzmann Model for Boiling Heat Transfer on Surfaces with Different Wettability // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2020. V. 8. № 1. P. 81.
 162. Betz A.R., Xu J., Qiu H., Attinger D. Do Surfaces with Mixed Hydrophilic and Hydrophobic Areas Enhance Pool Boiling? // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. № 14. P. 141909.
 163. Betz A.R., Jenkins J., Kim C.-J., Attinger D. Boiling Heat Transfer on Superhydrophilic, Superhydrophobic, and Superbiphilic Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 57. № 2. P. 733.
 164. Motezakker A.R., Sadaghiani A.K., Çelik S., Larsen T., Villanueva L.G., Koşar A. Optimum Ratio of Hydrophobic to Hydrophilic Areas of Biphilic Surfaces in Thermal Fluid Systems Involving Boiling // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 135. P. 164.
 165. Može M., Zupančič M., Golobič I. Pattern Geometry Optimization on Superbiphilic Aluminum Surfaces for Enhanced Pool Boiling Heat Transfer // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 161. P. 120265.
 166. Yamada M., Shen B., Imamura T., Hidaka S., Kohno M., Takahashi K., Takata Y. Enhancement of Boiling Heat Transfer Under Sub-Atmospheric Pressures Using Biphilic Surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 115. P. 753.
 167. Kwark S.M., Amaya M., You S.M. Pool Boiling Heat Transfer Characteristics of Nanocoating in Various Working Fluids // Proc. 27th IEEE SEMI-THERM Symposium. 2011. P. 146.
 168. Arya M., Khandeka S., Pratap D., Ramakrishna S.A. Pool Boiling of Water on Nano-Structured Micro Wires at Sub-Atmospheric Conditions // Heat Mass Transfer. 2016. V. 52. P. 1725.

УДК 541.64:539.2

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА: СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

© 2021 г. Г. В. Козлов¹, С. Б. Языев², И. В. Долбин¹, *

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

²Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступило в редакцию 27.04.2020 г.

После доработки 02.08.2020 г.

Принято к публикации 14.10.2020 г.

Исследована термостабильность нанокompозитов полимер/органоглина в рамках фрактального анализа. Показано, что это свойство контролируется структурой нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита, что является общим постулатом и для других свойств полимерных нанокompозитов. Эффективность нанонаполнителя в повышении температуры деструкции определяется его способностью генерировать высокомолекулярные межфазные области.

DOI: 10.31857/S004036442102006X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно большое количество кинетических уравнений для описания термостабильности полимерных материалов на основе данных термогравиметрического анализа (ТГА) [1]. Однако все эти модели не учитывают структуру полимерного расплава и характер протекающих в ходе термической деструкции диффузионных процессов. В [2] авторы использовали методы фрактального анализа для описания термостабильности нанокompозитов полимер/органоглина и показали, что термостабильность определяется тремя факторами: химическим строением полимерной матрицы, характеризующим ее температурой стеклования; структурой полимерного расплава, характеризующей ее фрактальной размерностью, и зависимой от структуры интенсивностью диффузии оксиданта [2]. Это означает, что термостабильность полимерных материалов определяется двумя независимыми факторами: химическим строением и структурой материалов [3].

После появилась несколько отличающаяся схема описания и предсказания свойств применительно к полимерным нанокompозитам, которая предполагает, что данные свойства определяет структура нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита [4]. Эта схема имеет преимущества в том отношении, что структуру нанонаполнителя легче описывать с теоретической точки зрения и удобнее контролировать с практической. Данная схема успешно использована для описания механических [5] и теплофизических [6] свойств полимерных нанокompозитов. Поэтому целью настоящей работы является описание тер-

мостабильности нанокompозитов полиимид/органоглина в рамках трактовки [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

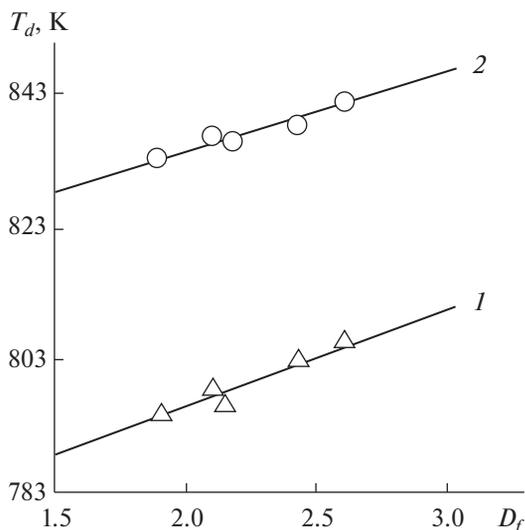
В качестве нанонаполнителя использован Na⁺-монтмориллонит (ММТ) со средним размером частиц 50 нм. Органически модифицированный ММТ был получен реакцией обмена ионов в воде с использованием 1-гексадециламина (ОМ-16С). Нанокompозиты на основе полиимида (ПИ), наполненные органоглиной ММТ, были приготовлены полимеризацией *in situ* (ПИ/ММТ-ОМ-16С), подробности проведения которой описаны в работе [7]. Содержание ММТ в рассматриваемых нанокompозитах составляло 1–5 мас. %.

Механические характеристики нанокompозитов получены с использованием универсального прибора Instron-4465 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Образцы в форме двухсторонней лопатки получены из пленок толщиной 0.1 мм и имеют базовую длину 75 мм и ширину 4 мм [7].

Термогравиметрические кривые матричного ПИ и нанокompозитов ПИ/ММТ-ОМ-16С получены на приборе Perkin-Elmer TGA 7 в атмосфере азота. Измерения выполнены в интервале температур 373–1073 К при скорости нагрева 20 К/мин [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее физически строго структуру нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита можно охарактеризовать ее фрактальной раз-



Зависимости температуры потери 5% (1) и 10% (2) массы образца T_d от размерности структуры нанонаполнителя D_f для нанокмозитов ПИ/ММТ-ОМ-16С.

мерностью D_f , которая определяется с помощью следующего уравнения [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2\varphi_n, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокмозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n и E_m принято называть степенью усиления нанокмозита); φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, определяемое с помощью хорошо известной формулы [1]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n},$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, принятая для органоглины равной 1500 кг/м^3 [9].

На рисунке показаны зависимости температуры начала термодеструкции T_d от фрактальной размерности агрегатов (тактоидов) пластин органоглины D_f для нанокмозитов ПИ/ММТ-ОМ-16С. Наблюдается линейное повышение температуры T_d по мере увеличения размерности D_f при наличии двух специфических особенностей этих прямых. Во-первых, зависимости $T_d(D_f)$ экстраполируются к величине T_d для матричного полимера T_d^m при $D_f = 1.5$. Во-вторых, обе линейные зависимости $T_{5\%}(D_f)$ и $T_{10\%}(D_f)$ параллельны и смещены друг относительно друга на величину разности температур $\Delta T = T_{10\%}^m - T_{5\%}^m$. Общую зависимость $T_d(D_f)$ можно аналитически описать следующим уравнением:

$$T_d = T_d^m + 15(D_f - 1.5). \quad (2)$$

Рассмотрим физические основы наблюдаемого эффекта. В настоящее время считается общим положением, что введение нанонаполнителя повышает термостабильность полимера, увеличивая температуру начала его термодеструкции T_d [1]. Так, авторы [7] предположили, что монтмориллонит сам по себе обладает высокой термостабильностью и его слоистая структура дает сильный барьерный эффект, тормозя испарение небольших молекул, генерируемых в процессе термодеструкции, что ограничивает (замедляет) непрерывный распад полимерной матрицы. Однако данные рисунка и уравнение (2) предполагают, что самого по себе присутствия нанонаполнителя недостаточно для повышения термостабильности матричного полимера, а для достижения такого эффекта требуется его определенная структура, характеризующая условием $D_f > 1.5$. Как известно [10], в случае нанокмозитов существует следующая корреляция:

$$D_f = 1.5 + 2.1\varphi_{if}, \quad (3)$$

где φ_{if} – относительная доля межфазных областей в нанокмозите.

Обращает на себя внимание тот факт, что, согласно уравнениям (2) и (3), прекращение действия нанонаполнителя в повышении термостабильности (при $T_d = T_d^m$) соответствует условию $\varphi_{if} = 0$, а увеличение φ_{if} приводит к росту D_f и, следовательно, T_d . Это означает, что эффективность нанонаполнителя в повышении термостабильности матричного полимера (увеличении температуры T_d) определяется его способностью генерировать плотноупакованные межфазные области, которые и создают упомянутый выше барьерный эффект. Сочетание уравнений (2) и (3) позволяет получить простую формулу:

$$T_d = T_d^m + 31.5\varphi_{if}.$$

Надо отметить, что механические свойства нанокмозитов также определяются способностью нанонаполнителя генерировать межфазные области [11]. Однако из сравнения уравнений (1) и (2) следует, что влияние размерности нанонаполнителя D_f на механические свойства сильнее (квадратичная зависимость от D_f в уравнении (1)), чем на термостабильность (зависимость в первой степени от D_f в уравнении (2)). Вероятно, это различие обусловлено разным фазовым состоянием полимерной матрицы – если величина E_n/E_m определяется для твердофазных нанокмозитов, то T_d – для их расплава.

Рассмотрим физический смысл размерности $D_f = 1.5$ как критического (граничного) фактора в уравнении (2). Фрактальные объекты с размер-

Сравнение полученных методом ТГА T_d и рассчитанных согласно уравнению (2) T_d^T значений температур потери 5% $T_{5\%}$ и 10% $T_{10\%}$ массы образца

T_d^m , К	W_n , мас. %	D_f	T_d , К	T_d^T , К
$T_{5\%}^m = 788$	0.5	2.18	797	798
	1.0	2.13	799	797
	2.0	2.46	803	802
	3.0	2.62	806	805
$T_{10\%}^m = 829$	0.5	2.18	836	839
	1.0	2.13	839	838
	2.0	2.46	841	843
	3.0	2.62	843	846

ностью $D_f < 1.5$ являются “проницаемыми” или “прозрачными” [12]. Это означает, что они могут свободно проходить друг через друга, не образуя контактов между собой и с макромолекулярными клубками полимерной матрицы, что определяет невозможность формирования межфазных областей.

В таблице приведено сравнение полученных экспериментально (методом ТГА) T_d и рассчитанных согласно уравнению (2) T_d^T величин температуры начала термодеструкции для нанокomпозитов ПИ/ММТ-ОМ-16С. Предложенная методика дает хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 0.21%, что сравнимо с погрешностью эксперимента при машинной обработке данных, равной $\pm 0.1\%$), а при условии известных величин D_f допускает прогнозирование температуры T_d . Кроме того, применение методов фрактального анализа позволяет оценить максимально возможное значение ΔT_d : при максимальной размерности $D_f = 3$, равной евклидовой размерности объемлющего пространства, $\Delta T_d = 22.5$ К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что термостабильность полимерных нанокomпозитов определяется размером нанопополнителя в полимерной матрице,

как и ряд других свойств этих наноматериалов. Эффективность нанопополнителя в этом качестве контролируется его способностью генерировать плотноупакованные межфазные области. Эти постулаты справедливы для температур потери любой процентной массы образца. Теоретические оценки показали хорошее соответствие с полученными методом ТГА экспериментальными результатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокomпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
2. Долбин И.В., Бура А.И., Козлов Г.В. Структура и термостойкость полимерных материалов: фрактальная модель // ТВТ. 2007. Т. 45. № 3. С. 355.
3. Долбин И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели. М.: Академия естествознания, 2007. 328 с.
4. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. Carbon Nanofibre Reinforcement of Soft Materials // Soft Matter. 2008. V. 4. № 10. P. 2071.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В. Усиление нанокomпозитов полимер/2D-нанопополнитель: базовые постулаты // ФТТ. 2019. Т. 61. № 8. С. 1488.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Вязкость расплава нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Аналогия с полимерным раствором // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 472.
7. Liang Z.M., Yin J., Xu H.-J. Polyimide/Montmorillonite Nanocomposites Based on Thermally Stable, Rigid-rod Aromatic Amine Modifiers // Polymer. 2003. V. 44. № 4. P. 1391.
8. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанопополнителя в матрице полимерных нанокomпозитов // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 1. С. 112.
9. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories // Polymer. 2003. V. 44. № 16. P. 4993.
10. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ. GmbH and Co., 2013. 318 p.
11. Козлов Г.В., Долбин И.В., Никитин Л.Н. Структура оксида графена в полимерной матрице и ее влияние на степень усиления нанокomпозита // Докл. РАН. 2019. Т. 486. № 4. С. 426.
12. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts. Toronto—New Jersey: Apple Acad. Press, 2014. 316 p.

ВСКИПАНИЕ СТРУИ ПЕРЕГРЕТОЙ ВОДЫ ПРИ ИСТЕЧЕНИИ ЧЕРЕЗ КАНАЛ КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ

© 2021 г. К. А. Бусов*, Н. А. Мажейко

ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: kbusov@itp.uran.ru

Поступило в редакцию 26.02.2020 г.

После доработки 05.08.2020 г.

Принято к публикации 04.02.2021 г.

Представлены результаты экспериментального исследования динамики вскипания струи перегретой воды, истекающей из камеры высокого давления через короткий канал квадратного сечения в атмосферу. Прослежено изменение формы струи при различных степенях перегрева. Установлен эффект полного развала струи – конус с развернутым углом раскрытия. Обнаружена потеря устойчивости полного раскрытия струи при температуре $T = 540$ К. Для различных режимов вскипания в безразмерных координатах получена зависимость изменения угла раскрытия струи от степени перегрева рабочей жидкости.

DOI: 10.31857/S0040364421020022

ВВЕДЕНИЕ

В задачах регулируемого распыления до сих пор остаются не до конца изученными вопросы, связанные с дисперсионным составом капель, формообразованием, развитием и устойчивостью факела распыла вещества. Перегрев жидкости является одним из эффективных способов создания мелкодисперсной среды различной формы [1–6], состоящей из капель субмикронного размера [7]. Получение тонкого распыла определенной формы актуально для эффективной и безопасной работы различных технических устройств (струйный принтер, противопожарная техника, опреснительные установки, двигатели внутреннего сгорания и т.д.). Однако, несмотря на использование перегретых веществ во многих технических и энергетических приложениях, как показал анализ публикаций, вопрос о влиянии геометрии канала на струю вскипающей жидкости не изучен.

Экспериментальные исследования показали, что проявление различных эффектов в совокупности с интенсивным фазовым переходом может приводить к радикальным изменениям в структуре течения жидкости. Одним из ярких примеров подобного изменения в поведении потока является резкое увеличение угла раскрытия струи (от 120° до 180°) перегретой жидкости при реализации взрывного вскипания [8, 9] и проявлении эффекта Коанда [10, 11]. Вследствие скачкообразного увеличения угла раскрытия струи происходит резкое уменьшение ее реактивной отдачи – снижение до нулевых, а в некоторых случаях и до отрицательных значений [12]. Данный характер резкого изменения угла раскрытия струи и ее реактивного усилия был зафиксирован при истечении перегретой жидкости через короткий цилин-

дрический канал, крепящийся к сосуду высокого давления посредством прижимного фланца, имеющего диффузорную часть. Именно при такой конструкции прижимного фланца были выявлены аномальные эффекты в поведении формы и реактивной отдачи струй вскипающих жидкостей. В случае использования короткого щелевого канала с применением диффузорного прижимного фланца резких изменений параметров истекающей струи зафиксировано не было [13].

Таким образом, одним из способов поиска необходимых и достаточных условий для проявления, усиления, ослабления или подавления тех или иных явлений, наблюдающихся при истечении струй перегретых жидкостей, является использование каналов различной геометрии.

Цель настоящего исследования заключается в анализе динамики вскипания и изучения изменения формы, угла раскрытия струи перегретой воды, истекающей через короткий квадратный канал с острыми входными и выходными кромками в атмосферу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для экспериментального изучения струй перегретой воды использовался сосуд высокого давления, представляющий собой стальной стакан объемом $V = 0.65$ л, разрез которого показан на рис. 1. Перевод нагретой жидкости в область газовых состояний осуществлялся методом резкого сброса давления ($\sim 10^5$ МПа/с) при использовании короткого квадратного канала (рис. 2) со сторонами $a = 0.6$ мм и длиной $l = 0.7$ мм, изготовленного в титановой пластине.

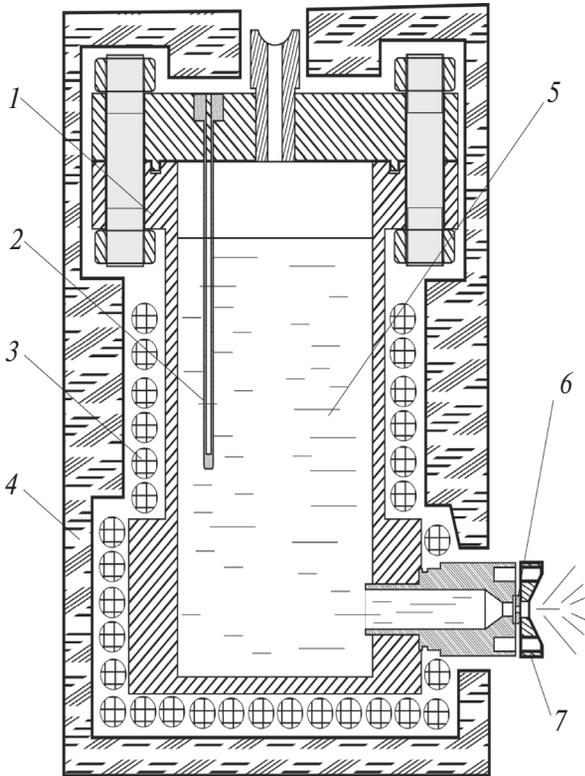


Рис. 1. Разрез рабочей камеры: 1 – корпус, 2 – кожух для термопары, 3 – нагревательный элемент, 4 – теплоизоляционный материал, 5 – исследуемая жидкость, 6 – короткий квадратный канал, 7 – диффузорный прижимной фланец.

В таблице приведены данные исследований времени истечения холодной жидкости при различных начальных давлениях в рабочей камере, которые позволили определить площадь поперечного сечения канала с учетом шероховатости стенок. Для каждого эксперимента сосуд заполнялся одинаковым объемом жидкости $V = 0.45$ л.

Массовый расход и удельный массовый расход жидкости вычислялись по следующим уравнениям:

$$G = \frac{\rho V}{t_0}, \quad g = \mu \sqrt{2\rho(p_0 - p_a)},$$

где $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ – плотность жидкости, $V = 0.45$ л – объем, t_0 – время истечения жидкости, $\mu = 0.6$ –

Расходные характеристики короткого квадратного канала

p_0 , МПа	t_0 , с	G , г/с	g , г/(мм ² с)	S , мм ²
0.5	63	7.1	16.9	0.42
1	45	10.0	25.4	0.39
2	32	14.1	36.9	0.38
4	21	21.4	52.9	0.40
6	17	26.5	65.2	0.41
8	15	30.0	75.4	0.40

гидравлический коэффициент расхода, p_0 – начальное давление в сосуде, p_a – атмосферное давление.

Площадь квадратного канала определялась как отношение массового расхода к удельному массовому расходу: $S = G/g$.

Стационарный режим истечения перегретой воды в зависимости от начальных условий (температура, давление) внутри рабочей камеры наблюдался в течение 10–135 с. Изменение времени истечения перегретой воды от изменения начального давления в сосуде показано на рис. 3. Результаты обобщены эмпирической формулой

$$t = 53.47 p^{-0.5}.$$

По полученным фото- и видеоматериалам производился анализ форм струй вскипающей воды при различных степенях перегрева. О механизмах парообразования в струях перегретых жидкостей изложено в работах [13–15]. Особое внимание в данных исследованиях уделено изменению угла раскрытия струи. Термодинамические параметры жидкости (температура, давление) соответствовали линии фазового равновесия. Форма струи перегретой жидкости достаточно чувствительна (рис. 4) к изменению начальных температуры и давления внутри сосуда и может быть использована в качестве индикатора степени пересыщения системы.

При относительно невысоких температурах ($T < 420$ К) сохраняется сплошное жидкостное ядро струи, как у холодной жидкости (рис. 4а). Процесс разрушения потока в этом случае связан с капиллярной неустойчивостью или неустойчивостью Кельвина–Гельмгольца. При увеличении интенсивности испарения с поверхности струи (проявление механизма барокапиллярной неустойчивости [16]) жидкостная сердцевина разрушается и струя приобретает коническую форму (рис. 4б), состоящую преимущественно из крупных капель. Дальнейший рост перегрева приводит к более интенсивному рождению, росту и взаимодействию паровых пузырьков. Это находит отражение в монотонном увеличении угла факела распыления (рис. 4в–4д).

В температурном диапазоне от 480 до 540 К наблюдается полное раскрытие вскипающей струи, которое проявлялось и при истечении перегретой воды через цилиндрический канал. Однако при истечении через квадратный канал наблюдались четыре выделенные направления (рис. 4е). На рис. 5 схематично изображен вид сбоку полного развала вскипевшей струи. Из рис. 4е и 5 видно, что струя примыкает к внешней поверхности фланца и растекается только в радиальном направлении вследствие проявления интенсивного (взрывного) вскипания и эффекта Коанда.

При температуре $T = 540$ К проявлялся режим неустойчивого истечения – форма струи за короткие промежутки времени принимала или вид конуса с



Рис. 2. Фотография канала квадратного сечения.

развернутым углом раскрытия (рис. 4е), или коническую форму с углом при вершине около 30° (рис. 2ж). Данное нерегулярное изменение формы вскипающей струи было замечено также в экспериментах с коротким цилиндрическим каналом при использовании пассивных завихрителей [17]. Подобные резкие изменения формы потока свидетельствуют о проявлении гигантских выбросов в системе и характеризуются низкочастотными пульсациями с обратно пропорциональной зависимостью от частоты [18–20]. Такого рода флуктуации возникают при переходных режимах системы от одного состояния к другому и могут интерпретироваться как неравновесные фазовые переходы [21]. Потеря устойчивости струи в окрестности $T = 540$ К объясняется смещением сечения вскипания в глубь канала, что приводит к смене режимов, влияющих на формообразование потока. При приближении начальных параметров системы к условиям интенсивного гомогенного зародышеобразования никаких резких изменений в поведении вскипающего потока не наблюдается и струя перегретой жидкости принимает устойчивую форму конуса с небольшим углом раскрытия (рис. 4з).

Следует отметить, что квадратный канал имел шероховатую поверхность стенок (рис. 2). Проведенные экспериментальные исследования показали, что температурные границы, при которых происходит полное раскрытие струи, вытекающей через квадратный канал, полностью совпадают с температурными границами, при которых наблюдались идентичные изменения для струи, истекающей через цилиндрический канал. Имеющиеся неоднородности и дефекты квадратного канала, которые могли выступать в качестве готовых (легкоактивируемых) центров кипения, не оказали значительного влияния на процесс формообразования струи вскипающей воды. Таким образом, важным заключением является то, что интенсивный (взрывной) характер рождения и взаимодействия паровых зародышей в значительной степени перекрывает влияние других факторов, способных оказать какое-либо влияние на вскипающую струю жидкости, истекающей через рассматриваемый квадратный канал. Однако данный вывод не является общим для всех

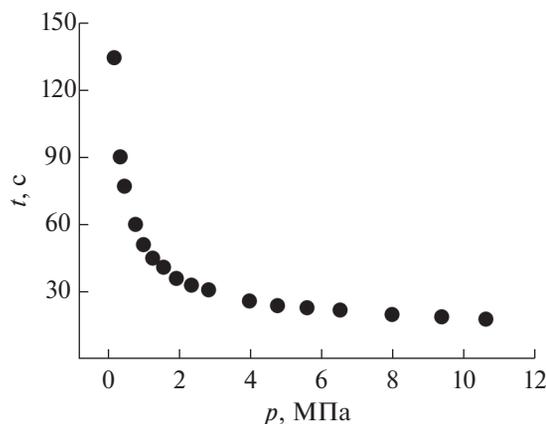


Рис. 3. Зависимость времени истечения фиксированного объема жидкости от начального давления.

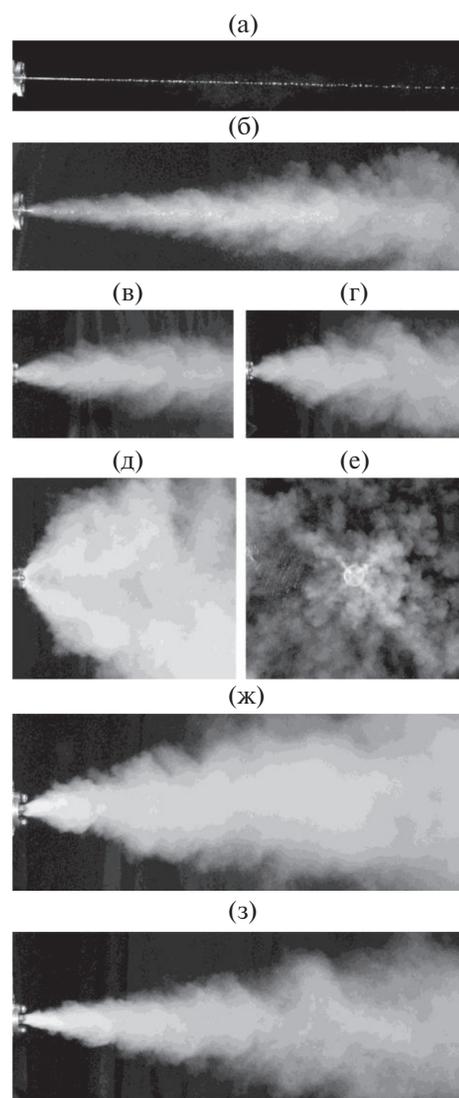


Рис. 4. Изменение формы струи вскипающей воды при различных температурах: (а) – $T < 420$ К, (б) – $T = 430$, (в) – 440, (г) – 450, (д) – 460, (е) – $475 < T < 540$ (вид спереди), (ж) – $540 < T < 570$, (з) – 580.

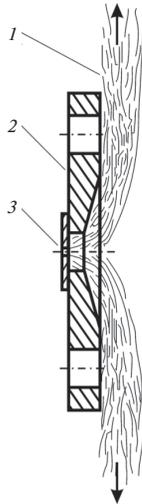


Рис. 5. Полное раскрытие струи (вид сбоку) перегретой воды: 1 – струя вскипевшей жидкости, 2 – прижимной фланец, 3 – короткий квадратный канал; стрелки – направление движения струи.

каналов, имеющих шероховатости. Так, например, исследования, проведенные с щелевым каналом, показали, что переход от единичных и не взаимодействующих центров кипения к интенсивному гетерогенному зародышеобразованию происходил при более низких температурах вследствие облегченного вскипания на неоднородностях канала [13].

На рис. 6 в безразмерных координатах показано изменение угла раскрытия струи при различных режимах кипения. В качестве масштаба для угла раскрытия струи выбран развернутый угол ($\alpha = \beta/\beta_{\max}$, $\beta_{\max} = 180^\circ$), для температуры – температура термодинамической критической точки воды ($\tau = T/T_c$, $T_c = 647 \text{ К}$). Смена одного режима вскипания другим находит отражение в изменении угла раскрытия вскипающей струи. При малых перегревах ($\tau < 0.65$, область I) поток имеет вид не вскипающей среды с

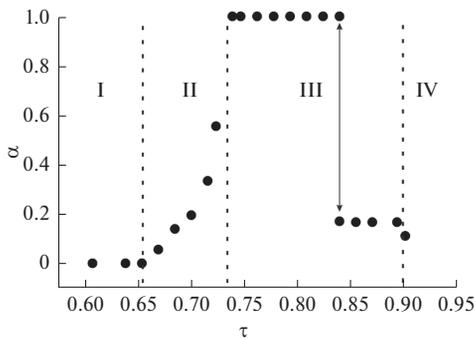


Рис. 6. Зависимость угла раскрытия струи от температуры (в приведенных координатах); I, II, III, IV – условные области малых, умеренных, высоких и предельных перегревов соответственно; стрелка – неустойчивость течения при максимальном раскрытии вскипающей струи.

нулевым углом раскрытия. Для умеренных перегревов ($0.65 < \tau < 0.75$, область II) наблюдается постепенное увеличение угла до $\beta = 100^\circ$, сменяющееся резким скачком до $\beta_{\max} = 180^\circ$ при переходе в область высоких перегревов ($0.75 < \tau < 0.9$, область III). При $\tau = 0.84$ проявляется неустойчивый полный развал вскипающего потока, вследствие захода сечения вскипания в глубь канала. С дальнейшим увеличением интенсивности вскипания в потоке перегретой жидкости не происходит каких-либо существенных изменений. Угол раскрытия струи остается неизменным. Обращает на себя внимание скачкообразный переход от развернутого угла раскрытия струи к конусу с углом $\beta = 30^\circ$, который происходит без промежуточного монотонного уменьшения угла раскрытия. В условиях глубокой метастабильности (реализация механизма интенсивного гомогенного зародышеобразования в струе перегретой жидкости) форма струи становится похожа на форму газовой струи с углом раскрытия $\sim 20^\circ$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное экспериментальное исследование вскипания струи перегретой воды, истекающей через короткий квадратный канал с острыми входными и выходными кромками, позволило проследить изменение формы вскипающей струи в широком температурном интервале, включая область взрывного вскипания. Экспериментальным путем установлено полное раскрытие вскипающей струи при реализации механизма ударного режима вскипания и проявлении эффекта Коанда в случае использования диффузорного прижимного фланца. При полном развале струи становится заметным анизотропное распределение массы истекающей среды – наблюдаются четыре выделенные области струи. В случае же истечения перегретой воды через короткий цилиндрический канал наблюдался изотропный полый конус с развернутым углом раскрытия [17].

Данное экспериментальное исследование, как и результаты предшествующих работ, подтверждает вывод о корреляции между формообразованием и механизмами зародышеобразования в струе перегретой жидкости. При малой интенсивности фазового перехода струя имеет или стержневой вид, как у не вскипающей струи, или коническую форму с небольшим углом раскрытия. При высокой интенсивности рождения и взаимодействия паровых зародышей наблюдаются большие углы раскрытия конуса струи, включая и развернутый угол.

Резкие изменения формы вскипающей струи от конического вида к полному развалу и обратно происходят в очень узком температурном диапазоне. Первый скачок (резкое увеличение угла раскрытия) связан с переходом от единичных и не взаимодействующих центров кипения к интенсивному зародышеобразованию, проявляющемуся на легко активируемых многочисленных включе-

ниях (растворенный газ, дефекты поверхности, различного рода частицы). Второй скачок (резкое уменьшение угла раскрытия) связан со смещением сечения вскипания в глубь канала, обусловленным увеличением скорости зародышеобразования с ростом температуры.

Результаты проделанной работы могут быть полезны для построения теоретических моделей и использоваться в устройствах, обеспечивающих тонкодисперсное распыление.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-1933.2020.8), РФФИ (грант № 19-08-00091).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavlenko A.N., Koverda V.P., Reshetnikov A.V., Surtaev A.S., Tsoi A.N., Mazheiko N.A., Busov K.A., Skokov V.N. Disintegration of Flows of Superheated Liquid Films and Jets // J. Eng. Thermophys. 2013. V. 22. № 3. P. 174.
2. Reshetnikov A.V., Mazheiko N.A., Busov K.A. Recoil Force and Spray Angle of a Plane Jet of Superheated Water // Interfacial Phenom. Heat Transfer. 2017. V. 5. № 3. P. 201.
3. Решетников А.В., Мажейко Н.А., Скрипов В.П. Струи вскипающих жидкостей // ПМТФ. 2000. Т. 41. № 3. С. 125.
4. Pavlenko A.N., Koverda V.P., Reshetnikov A.V., Mazheiko N.A., Surtaev A.S., Zhukov V.E. Peculiarities of Superheated Liquid Discharging under Strong and Weak Nonequilibrium Conditions // J. Eng. Thermophys. 2010. V. 19. № 4. P. 289.
5. Поляев В.М., Кичатов Б.В., Бойко И.В. Истечение перегретой струи воды в атмосферу // ТВТ. 1998. Т. 36. № 1. С. 102.
6. Решетников А.В., Мажейко Н.А., Виноградов А.В., Бусов К.А., Коверда В.П. Динамические характеристики вскипающих струй перегретых водных растворов // Теплоэнергетика. 2010. № 8. С. 69.
7. Zalkind V.I., Zeigarnik Yu.A., Nizovskiy V.L., Nizovskiy L.V., Shchigel' S.S. Superheated Water Atomization: A Possibility of Obtaining Sprays of Droplets of Micron Diameters // High Temp. 2018. V. 56. № 1. P. 153.
8. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
9. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов И.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
10. Reba I. Applications of the Coanda Effect // Sci. Amer. 1966. V. 214. № 6. P. 84.
11. Panitz T., Wasan D.T. Flow Attachment to Solid Surfaces: the Coanda Effect // AIChE J. 1972. V. 18. № 1. P. 51.
12. Исаев О.А., Неволин М.В., Скрипов В.П., Уткин С.А. Реакция струи вскипающей жидкости // ТВТ. 1988. Т. 26. № 5. С. 1028.
13. Решетников А.В., Бусов К.А., Мажейко Н.А., Скоков В.Н., Коверда В.П. Переходные режимы вскипания струй перегретой воды // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19. № 3. С. 359.
14. Reshetnikov A.V., Busov K.A., Mazheiko N.A., Skokov V.N. Jet of Boiling-up Water Injected by a Short Slit Nozzle // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 130. P. 523.
15. Busov K.A., Reshetnikov A.V., Mazheiko N.A. et al. Atomization of a Sheet Jet of Superheated Water Using a Passive Swirler // Microgravity Sci. Technol. 2020. V. 32. P. 99.
16. Павлов П.А., Исаев О.А. Барокапиллярная неустойчивость поверхности свободной струи перегретой жидкости // ТВТ. 1984. Т. 22. № 4. С. 745.
17. Бусов К.А., Решетников А.В., Мажейко Н.А., Капитунов О.А. Исследование влияния пассивного завихрителя на истечение перегретой жидкости // ПМТФ. 2019. Т. 60. № 1. С. 62.
18. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. 1/f-шум в критическом неравновесном фазовом переходе // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. № 9. С. 739.
19. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. 1/f-шум при неравновесном фазовом переходе. Эксперимент и математическая модель // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. № 5. С. 1748.
20. Pavlenko A.N., Koverda V.P., Skokov V.N., Reshetnikov A.V., Vinogradov A.V., Surtaev A.S. Dynamics of Transition Processes and Structure Formation in Critical Heat-mass Transfer Regimes During Liquid Boiling and Cavitation // J. Eng. Thermophys. 2009. V. 18. № 1. P. 20.
21. Хакен Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985.