

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 4, 2022

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

- Кулоновский логарифм при расчете проводимости плазмы: аналитическая теория и численное моделирование  
*А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин* 483
- Пространственно-временная динамика дуги низкого давления и генерируемого пучка в источнике электронов с сеточным плазменным эмиттером  
*М. С. Воробьев, П. В. Москвин, В. И. Шин, Т. В. Коваль, В. Н. Девятков, Н. Н. Коваль, К. Т. Ашурова, С. Ю. Дорошкевич, М. С. Торба, В. А. Леванисов* 488

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

- Статистическая термодинамика кулоновской системы и адиабатическое приближение  
*В. Б. Бобров* 496
- Исследование вязкости жидких сплавов  $\text{Co}_{81}(\text{B}, \text{Si})_{19}$   
*А. Л. Бельтюков, Н. В. Олянина, В. И. Ладьянов* 500
- Теплофизические свойства гексафторида урана. Свойства в области плотного газа и жидкости  
*В. В. Малышев* 507
- Контактное электрическое сопротивление графита  
*М. Г. Зеодинов, А. В. Костановский, М. Е. Костановская, А. А. Пронкин* 519
- Термодинамика и электрофизика нового медно-цинкового манганита лантана и кальция  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$   
*Б. К. Касенов, Ш. Б. Касенова, Ж. И. Сагинтаева, Е. Е. Куанышбеков, А. А. Мухтар, К. С. Какенов* 524
- Физическое моделирование сплава  $\text{Ti-6Al-4V}$  над  $\beta$ -переходом при температурах 1010–1150°C и высоких скоростях деформации с использованием законов Гарофало и Хензеля–Шпиттеля  
*Mohamed Ghat, A. Mohamed, Ahmed S. Afify* 529
- Термические, рентгеноструктурные и кинетические характеристики фильтрационных пленок при исследовании эфирных субстанций  
*С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, С. В. Ковалев, Д. Н. Коновалов, С. И. Котенев* 535

## ТЕПЛОМАССОБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

- Цилиндрические и сферические волны в многофракционных парогазокапельных смесях с полидисперсными включениями  
*Д. А. Губайдуллин, Р. Р. Зарипов* 543
- Воспламенение топливной смеси с помощью искрового и инициированного стримерного разряда в различных условиях  
*П. В. Булат, К. Н. Волков, Л. П. Грачев, И. И. Есаков, П. Б. Лавров* 548
- Исследование горения топливной смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  в камере сгорания водородного парогенератора  
*Р. З. Аминов, А. Н. Егоров, А. А. Рыжков* 557
- Рост субмиллиметровых сферул на поверхности графита при длительном нагреве  
*В. П. Полищук, И. С. Самойлов, Р. Х. Амиров, В. И. Киселев* 565

Экспериментальное исследование прочности резиноподобной коксующейся теплозащиты <i>В. В. Миронов, М. А. Толкач, В. В. Тлевцежев</i>	575
--	-----

---

### НОВАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Пиролитическая конверсия биомассы в синтез-газ с заданным соотношением [H <sub>2</sub> ]/[CO] <i>В. А. Синельщиков, Г. А. Сычев, Ю. М. Фалеева</i>	584
---	-----

---

### ОБЗОР

Электрические процессы в атмосферном воздухе <i>Б. М. Смирнов, Э. Е. Сон</i>	589
---	-----

---

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Электрический разряд переменного тока в однопроцентном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде при пониженных давлениях <i>А. А. Хафизов, Р. И. Валиев, Л. Н. Багаутдинова, Аз. Ф. Гайсин, Ал. Ф. Гайсин, Ф. М. Гайсин, Э. Е. Сон, И. Т. Фахрутдинова</i>	625
Бинодаль серы и законы подобия для линии единичного фактора сжимаемости <i>Е. М. Анфельбаум</i>	629
Вихреобразование в прифронтной зоне за ударной волной сильного точечного взрыва в неоднородной атмосфере <i>В. А. Андрущенко, В. А. Головешкин, И. В. Мурашкин, Н. Н. Холин</i>	633
Экспериментальное исследование рабочих параметров алюмоводного генератора водорода <i>А. З. Жук, Е. И. Школьников, А. В. Долженко</i>	637

---

---

УДК 533.9

## КУЛОНОВСКИЙ ЛОГАРИФМ ПРИ РАСЧЕТЕ ПРОВОДИМОСТИ ПЛАЗМЫ: АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. **А. Л. Хомкин\***, **А. С. Шумихин\*\****Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**\*E-mail: alhomkin@mail.ru**\*\*E-mail: shum\_ac@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 06.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Рассмотрены подходы и соотношения для расчета кулоновского логарифма, используемого при определении проводимости и других коэффициентов переноса плазмы. Проанализированы причины появления многочисленных выражений для кулоновского логарифма. Выполнено сравнение этих выражений с результатами аналитических и численных расчетов. Предложены рекомендации для вычисления кулоновского логарифма в достаточно широком диапазоне значений параметра неидеальности.

DOI: 10.31857/S004036442204010X

### ВВЕДЕНИЕ

Кулоновский логарифм (КЛ) возникает при расчете проводимости и других переносных коэффициентов плазмы и обусловлен расходимостью транспортных сечений рассеяния зарядов друг на друге при больших прицельных параметрах и необходимостью вводить те или иные способы их обрезания. Высокая активность в расчетах и потребность в кинетических свойствах плазмы в 50-х годах прошлого века была обусловлена исследованиями в области управляемого термоядерного синтеза. Теоретические результаты работы отражены во многих фундаментальных монографиях, например в [1], где приведена исчерпывающая библиография. Во всех расчетах появлялась величина, получившая название “кулоновский логарифм”, —  $\Lambda$ . Качественно он определяется как логарифм отношения максимального к минимальному прицельному параметру. У Ландау [2] и Спитцера [3] это соответственно дебаевский радиус  $R_D$  и длина Ландау  $l = q^2/T$ , где  $q$  и  $T$  — заряд электрона и температура плазмы. Отношение этих величин определяет один из параметров неидеальности:

$$\Gamma_D = \frac{l}{R_D}.$$

В [2, 3] находим

$$\Lambda_{SL} = \ln \frac{R_D}{l} = \ln \frac{1}{\Gamma_D}. \quad (1)$$

Расчет проводимости плазмы — задача непростая, и, естественно, при нахождении оконча-

тельного ответа делались различные упрощающие предположения. Авторы [2, 3] подчеркивали, что  $\Lambda$  — величина приближенная, верная при условии  $\Lambda \gg 1$ . И, действительно, в термоядерных установках величина  $\Lambda$  менялась в интервале 5–10. Уточнение величины минимального и максимального прицельных параметров, приводящее к появлению константы  $a$  под знаком логарифма, считалось в условиях  $\Lambda \gg 1$  превышением точности:

$$\Lambda = \ln \frac{a}{\Gamma_D} = \Lambda_{SL} + \ln a \sim \Lambda_{SL}.$$

В 1960-е годы дискуссия вокруг “кулоновского логарифма” вновь оживилась. Уже начиная с работ по оптическим свойствам горячего воздуха [4], которые велись под руководством Л.М. Бибермана, исследователи столкнулись с эффектами, обусловленными взаимодействием между излучающим атомом и частицами плазмы, так называемыми эффектами неидеальности. Эти эффекты приводили к уширению спектральных линий и влияли на процессы переноса излучения. Начало развиваться направление “Физика неидеальной плазмы”, т.е. плазмы с параметром  $\Gamma_D \geq 1$ . Мотивацией этих исследований были (см. [1]): общефизический интерес к экзотическим состояниям вещества, в частности, предсказанному плазменному фазовому переходу (ПФП); реализация ряда перспективных энергетических проектов [5], в которых неидеальная плазма служила рабочим телом, и т.д. более, что формальное использование выражения (1) в этих условиях вело к расходимости КЛ и бесконечным значениям проводимости.

В настоящем сообщении рассматриваются причины появления многочисленных выражений для кулоновского логарифма, проводится сравнение этих выражений с результатами аналитических и численных расчетов и предлагаются авторские рекомендации для расчета КЛ (“для пользователей”).

### МОДЕЛЬ ЛОРЕНЦЕВСКОГО ГАЗА И ФОРМУЛА СПИТЦЕРА

С формальной точки зрения для расчета переносных коэффициентов при известном составе необходимо найти отклик функции распределения электронов по скоростям на внешнее возмущение, вызванное приложенным электрическим полем (проводимость), градиентом плотности (диффузия), градиентом температуры (теплопроводность) и т.д. Для этого нужно либо решить кинетическое уравнение Больцмана, либо воспользоваться соотношениями, следующими из теории линейного отклика. Оба этих пути трудоемки и требуют достаточно высокой квалификации, а также больших затрат времени. Получить прямое решение интегродифференциального уравнения Больцмана непросто, и таких работ немного (см., например, [6, 7]). Существуют, однако, модели, допускающие аналитические решения, на которых основаны практически все приближенные соотношения. К таковым в первую очередь относится модель лоренцевского газа (ЛГ): смеси небольшого количества легких частиц с тяжелыми [8]. Малым параметром, допускающим точное решение, является отношение масс.

Применительно к атомарной плазме это реальный случай слабой ионизации, когда в атомарном газе присутствует небольшая примесь легких частиц – электронов, и, следовательно, межэлектронными столкновениями можно пренебречь. Рассчитывается отклонение функции распределения электронов  $f$  в газе атомов от равновесной  $f_0$  [8], вызванное внешним возмущением. В этом случае интеграл столкновений  $Df/Dt$  линеаризуется и для электронов с энергией  $E$  имеет вид

$$\frac{Df}{Dt} = -v_{ea}(E)(f - f_0). \quad (2)$$

В (2)  $v_{ea}(E) = \sqrt{2E/mn_a}Q'_{ea}(E)$  – частота столкновений электрона с атомами,  $n_a$  – концентрация атомов,  $Q'_{ea}(E)$  – транспортное сечение рассеяния электрона на атоме,  $m$  – масса электрона.

Проводимость плазмы рассчитывается по формуле

$$\sigma_L = \frac{4}{3\sqrt{\pi}mT^{5/2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{T}\right) E^{3/2} \frac{dE}{v_{ea}(E)}. \quad (3)$$

Заметим, что в лоренцевском приближении частота столкновений  $v_{ea}(E)$  возникает при решении уравнения Больцмана.

Методически примыкает к лоренцевскому газу и полностью ионизованная плазма с одним важным отличием: легких частиц в ней  $n_e$  столько же, сколько тяжелых  $n_i$ . Межэлектронными столкновениями пренебречь нельзя, а роль их специфическая – они симметризируют функцию распределения электронов по скоростям, нарушенную внешним полем, тем самым уменьшают проводимость. Без учета межэлектронных столкновений проводимость полностью ионизованной плазмы определяется формулой Лоренца (3) с частотой столкновений электрона с ионами. Учет межэлектронных столкновений возможен путем решения уравнения Больцмана. Впервые для плазмы оно было решено Спитцером и Хэрмом [9], которые, упростив уравнение Больцмана, свели его к дифференциальному уравнению Фоккера–Планка. Иные решения, без упрощения уравнения Больцмана, можно найти, например, в [7, 10]. В результате в [9, 10] получена константа Спитцера–Хэрма  $\gamma_S = 0.582$ . Она показала, во сколько раз электрон–электронные удары уменьшают проводимость плазмы в лоренцевском приближении для ионов.

Транспортное сечение рассеяния электрона  $Q_t^{ei}(v, b_{\max})$ , налетающего со скоростью  $v$  на ион с зарядом  $q$ , расходуется при интегрировании дифференциального сечения по прицельному параметру. Для исключения расходимости вводится максимальный прицельный параметр  $b_{\max}$ :

$$Q_t^{ei}(v, b_{\max}) = 4\pi b_0^2 \ln \left[ 1 + \left( \frac{b_{\max}}{b_0} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4)$$

В (4)  $b_0 = q^2/(mv^2)$ . В ранних работах для исключения логарифмической зависимости сечения от скорости электрона (4) дополнительно вводилась величина минимального прицельного параметра  $b_{\min}$  [2, 3]. В результате этих упрощений возникают логарифмические члены

$$\begin{aligned} \ln \left[ 1 + \left( \frac{b_{\max}}{b_0} \right)^2 \right]^{1/2} &\rightarrow \ln \left[ 1 + \left( \frac{R_D}{\beta e^2} \right)^2 \right]^{1/2} \rightarrow \\ &\rightarrow \ln \left[ 1 + \left( \frac{1}{\Gamma} \right)^2 \right]^{1/2} \rightarrow \ln \left( \frac{1}{\Gamma} \right). \end{aligned}$$

Пример решения уравнения Больцмана для полностью ионизованной плазмы без упрощения  $b_0$  можно найти в [6, 7]. В [7] уравнение Больцмана решено для muffin-tin потенциала, который соответствует приближению ближайшего соседа:

$$V_{MT}(R) = \begin{cases} \frac{q^2}{R}, & R < R_i, \\ \frac{q^2}{R_i}, & R > R_i, \end{cases}$$

где  $R_i$  – радиус ионной ячейки Вигнера–Зейтца

$$R_i = \left( \frac{3}{4\pi n_i} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

Из упомянутых выше работ следует, что “вывести” выражение для кулоновского логарифма невозможно. Он является расчетной величиной, тем более с учетом электрон-электронных соударений. Единственным результатом решения уравнения Больцмана для полностью ионизованной плазмы является величина проводимости. Для анализа решения удобно выделить, хотя и необязательно, множитель Спитцера и “кулоновский логарифм”. Такая процедура проделана в [6, 7].

В (4) под знаком логарифма стоит величина  $b_0$ . Спитцер и Ландау вместо  $b_0$ , зависящей от скорости, использовали величину  $b_{\min} = e^2/T = \beta e^2$ , полученную из соотношения

$$q^2/R = T, \quad b_{\min} = \beta q^2.$$

Возможна и иная, также весьма популярная, процедура выбора величины  $b_{\min}$ :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}T, \quad b_{\min} = \beta q^2/3.$$

В качестве максимального прицельного параметра, как правило, используется дебаевский радиус

$$R_D = 1/\sqrt{4\pi\beta q^2(n_e + n_i)},$$

но возможен и выбор радиуса ионной ячейки Вигнера–Зейтца  $R_i$  (5). Возникают параметры неидеальности

$$\Gamma = \beta q^2/R_D, \quad \Gamma_i = \beta q^2/R_i.$$

В результате приходим к целому набору кулоновских логарифмов, встречающихся в литературе:

$$\Lambda = \ln\left(\frac{1}{\Gamma}\right), \ln\left(\frac{3}{\Gamma}\right), \ln\left(\frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right). \quad (6)$$

Последнее выражение для кулоновского логарифма возникает, если при расчете  $b_{\max}$  учесть вклад в экранировку только электронной компоненты [2]  $R_{De} = R_D\sqrt{2}$ . Надо также иметь в виду, что в дополнение к набору (6) предложено столько же вариантов с  $\Gamma_i$ , а также целый набор КЛ, исключающих нефизическую расходимость кулоновского логарифма при  $\Gamma = 1, 3, 3\sqrt{2}$ :

$$\Lambda = \ln\left(1 + \frac{1}{\Gamma}\right), \ln\left(1 + \frac{3}{\Gamma}\right), \ln\left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right).$$

Впервые эта процедура предложена в [11]. Упомянем рекомендованный в обзоре Воробьева и Ликальтера [12] вариант кулоновского логарифма

$$\Lambda = \frac{1}{2} \ln\left(1 + \left(\frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right)^2\right).$$

В итоге в литературе можно насчитать десятки выражений  $\Lambda$ . Расчет проводимости для muffin-tin потенциала [7] может служить для оценок проводимости в плазме, где  $R_D < R_i$ . Далее сравним

некоторые характерные выражения для  $\Lambda$  с результатами аналитических расчетов и численного моделирования. Вводя частоту столкновений

$$v_{ei}(E, \Gamma) = \sqrt{\frac{2E}{m}} n_i 4\pi \left(\frac{q^2}{2E}\right)^2 \Lambda \quad (7)$$

и учитывая полученный в [9, 10] множитель  $\gamma_S$ , можно представить спитцеровское выражение для проводимости в виде

$$\sigma_S = \gamma_S \frac{4}{3\sqrt{\pi} m T^{5/2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{T}\right) E^{3/2} \frac{dE}{v_{ei}(E, \Gamma)}. \quad (8)$$

Конечно, это не “вывод” формулы, а иллюстрация, поскольку множитель  $\gamma_S$  получался в [9, 10] в виде отношения полного решения к лоренцевскому. Необходимо акцентировать на этом моменте внимание, поскольку в некоторых работах уточнение формулы Спитцера начинается с выражения (8), что не совсем верно.

Подчеркнем, что в (7) допускается использование любых из вышеупомянутых выражений для кулоновского логарифма. Главное, чтобы они соответствовали аналитическим решениям [2, 7, 9, 10] и эксперименту.

Приведем удобные для расчета и обработки экспериментальных данных и результатов численного моделирования формулы для проводимости полностью ионизованной плазмы, преобразовав выражение (8):

$$\begin{aligned} \sigma_S &= \gamma_S \frac{n_e}{n_i} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{6}{\sqrt{2\pi}} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{mq^2\Lambda}} = \\ &= 1.016 \gamma_S \frac{n_e}{n_i} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{mq^2\Lambda}} = 0.591 \frac{T^{3/2}}{\sqrt{mq^2\Lambda}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Особенно удобна и часто используется формула (9) без кулоновского логарифма:

$$\sigma_0 = 0.591 \frac{T^{3/2}}{\sqrt{mq^2}}.$$

Разделив найденную экспериментально или рассчитанную численно проводимость  $\sigma_{\text{exp}}$  на  $\sigma_0$ , получим обратный кулоновский логарифм  $\Lambda_{\text{exp}}(\Gamma)$ :

$$\frac{\sigma_{\text{exp}}}{\sigma_0} = \frac{1}{\Lambda_{\text{exp}}(\Gamma)}.$$

## КУЛОНОВСКИЙ ЛОГАРИФМ, ЧИСЛЕННЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Ранние эксперименты, посвященные измерению проводимости неидеальной плазмы [13, 14], были нацелены на исследование влияния эффектов неидеальности на проводимость полностью ионизованной плазмы, для расчета которой необходим кулоновский логарифм. Да и традиционно на первом месте были эффекты неидеальности, связанные с взаимодействием между зарядами [1]. Однако получить полностью иони-

зованную плазму с развитой кулоновской неидеальностью непросто. Как правило, измерялась проводимость плазмы частично ионизованной.

В ранних работах для извлечения проводимости “полностью ионизованной” плазмы использовалась эмпирическая, слабо обоснованная “аддитивная” формула (см. в [15]). Предполагалось, что сопротивление плазмы  $\rho_{ad}$  складывается из сопротивлений атомарной и ионной компонент:

$$\rho_{ad} = \rho_a + \rho_i. \quad (10)$$

С помощью (10) из измеренной проводимости частично ионизованной плазмы  $\sigma_{exp}$  “извлекалась” проводимость “заряженной” компоненты:

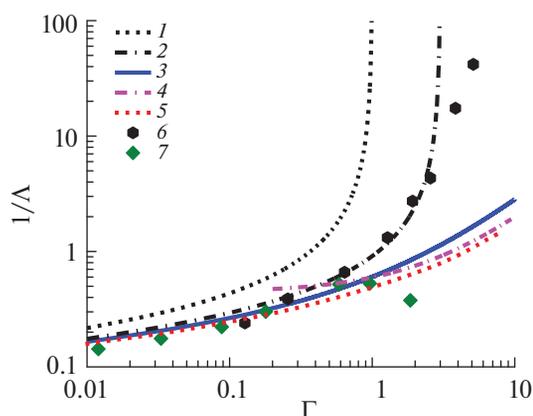
$$\sigma_i = 1 / \left( \frac{1}{\sigma_{exp}} - \frac{1}{\sigma_a} \right).$$

Для расчета  $\sigma_a$  использовалась формула Лоренца (3) или иные соотношения [15]. Точность аддитивной формулы исследована в [15]. Она оказалась весьма небольшой, погрешность достигала 50%. Возможно, этим обстоятельством обусловлен довольно большой разброс значений проводимости “заряженной” плазменной компоненты и кулоновского логарифма (см., например, [13]), полученных экспериментально, да и методика расчета  $\sigma_a$  была различной. В настоящей работе результаты обработки ранних экспериментов использовать не будем, а рассмотрим их совместно с данными, опубликованными относительно недавно [16, 17], более обстоятельно в отдельной публикации.

Обратимся к недавним работам, где выполнено численное моделирование свойств неидеальной плазмы методом молекулярной динамики и проведен прямой расчет проводимости с использованием соотношений теории линейного отклика (формулы Кубо–Гринвуда) для ряда моделей полностью ионизованной плазмы с развитой кулоновской неидеальностью. В работе Морозова и Нормана [18] выполнен комплекс исследований динамических свойств модели неидеальной полностью ионизованной плазмы и получены значения проводимости как в статике, так и в переменном поле. Использовался классический метод молекулярной динамики, что требовало исключения конфигураций тесного сближения зарядов одного знака. Использовалась предложенная ранее [19] “модель с полочкой”, в которой кулоновский потенциал на малых расстояниях ( $R < a$ ) заменялся константой. Очевидно, что, когда радиус ионной ячейки Вигнера–Зейтца  $R_i$  уменьшался до величины  $a$ , результаты расчета становились модельными. Условие  $R_i > a$  ограничивает область применимости результатов [18] со стороны больших плотностей. В работах Боброва, Зеленева с соавторами [20, 21] моделировалась ультрахолодная плазма на этапе релаксации. Благодаря законам подобия удалось получить результа-

ты и для проводимости полностью ионизованной неидеальной плазмы. Данные этих работ подробно обсуждаются в [22]. Следует отметить, что и результаты [20, 21] также имеют границы применимости. В [20, 21], как и в [18], использовался классический метод молекулярной динамики, причем с чисто кулоновским потенциалом в отличие от [18], хотя, как известно [1], классическая система кулоновских частиц не имеет равновесного состояния. В реальной плазме при релаксации зарядов (иногда достаточно длительной) возникают атомы и молекулы, которые затем могут перейти в жидкое и твердое состояние, тем более, при ультрахолодных температурах. Фактическим ограничением модели [21] следует считать время счета, а каково его предельное значение, неизвестно, и авторы [21] его не оценивают. Тем не менее результаты численного моделирования [18, 21] позволяют при определенных ограничениях получить кинетические коэффициенты плазмы. Также учитываются результаты работ [7, 10], где было решено уравнение Больцмана для muffin-tin потенциала и для экранированного кулоновского потенциала без использования традиционного набора упрощающих предположений. Полученная величина проводимости полностью ионизованной плазмы весьма полезна в условиях, когда  $R_D \leq R_i$ . На основе выполненных сравнений некоторых популярных выражений для кулоновского логарифма, результатов теоретических и численных расчетов, предложим простой и достаточно апробированный способ расчета кулоновского логарифма.

На рисунке приводится сравнение кулоновских логарифмов, извлеченных из данных чис-



Обратный “кулоновский логарифм” в зависимости от параметра неидеальности; теория: 1 –  $\ln\left(\frac{1}{\Gamma}\right)$ , 2 –  $\ln\left(\frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right)$ , 3 –  $\ln\left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right)$ , 4 – решение уравнения Больцмана для muffin-tin потенциала [7], 5 – [10], для экранированного потенциала; результаты численного моделирования: 6 – [18], 7 – [21].

ленных экспериментов [18, 21], результаты решения уравнения Больцмана [7, 10] и некоторые аналитические выражения. Вариант расчета по формуле  $\ln\left(\frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right)$  явно предпочтительнее варианта  $\ln\left(\frac{1}{\Gamma}\right)$ , хотя в термоядерной области ( $\Gamma \ll 1$ ) все они с логарифмической точностью совпадают. Возвращение единицы под знак логарифма сразу улучшает экстраполяционные свойства кулоновского логарифма.

Рекомендуемый вариант (кривая 3) для расчета кулоновского логарифма при  $\Gamma \leq 1$  совпадает с большинством результатов, а при  $\Gamma > 1$  проходит между результатами численного моделирования и вблизи результатов решения уравнения Больцмана [7, 10]. Учитывая, что результаты численного моделирования [18, 21] при  $\Gamma > 1$  имеют противоположные тенденции изменения, предлагаемый вариант расчета кулоновского логарифма (кривая 3) можно считать достаточно обоснованным, во всяком случае при  $\Gamma \leq 3$ , что вполне достаточно в варианте “для пользователей”:

$$\Lambda = \ln\left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{\Gamma}\right).$$

Следует признать, что, хотя работы [18, 20, 21] не выявили существенных эффектов неидеальности, они позволили сделать выбор между многочисленными рекомендациями, предложенными в литературе для расчета кулоновского логарифма (см. [1]).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены подходы и соотношения для расчета кулоновского логарифма при вычислениях проводимости и других коэффициентов переноса. Установлено, что процедура “возврата единицы” ликвидирует нефизическую расходимость кулоновского логарифма и заметно улучшает его экстраполяционные свойства. На основе сравнения с результатами численного моделирования и решения уравнения Больцмана рекомендован “широкодиапазонный” ( $\Gamma \leq 3$ ) вариант расчета кулоновского логарифма.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-01056-22-00).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фортон В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. М.: Физматлит, 2010.
2. *Ландау Л.Д.* Кинетическое уравнение в случае кулоновского взаимодействия // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 203.
3. *Спитцер Л.* Физика полностью ионизованного газа / Под ред. Левина М.Л. М.: Мир, 1965.

4. *Авилова И.В., Биберман Л.М., Воробьев В.С. и др.* Оптические свойства горячего воздуха / Под ред. Бибермана Л.М. М.: Наука, 1970. 320 с.
5. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г., Кузнецова Н.И., Кучеренко В.И., Лаппо Г.Б., Ломакин Б.Н., Павлов Г.А., Сон Э.Е., Фортон В.Е.* Теплофизические свойства рабочих сред газозафазного ядерного реактора. М.: Атомиздат, 1980.
6. Кинетические процессы в газах и плазме / Под ред. Хошштима А.М.: Атомиздат, 1971.
7. *Муленко И.А., Хомкин А.Л.* Решение уравнения Больцмана для полностью ионизованной плазмы с короткодействующим потенциалом взаимодействия между зарядами // ТВТ. 1991. Т. 29. № 6. С. 1234.
8. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
9. *Spitzer L., Harm R.* Transport Phenomena in a Completely Ionized Gas // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 977.
10. *Заика Е.В., Муленко И.А., Хомкин А.Л.* Электропроводность полностью ионизованной неидеальной плазмы с экранированным взаимодействием между зарядами // ТВТ. 2000. Т. 38. № 1. С. 5.
11. *Темко С.В.* О выводе уравнения Фоккера–Планка для плазмы // ЖЭТФ. 1956. Т. 31. С. 1021.
12. *Воробьев В.С., Ликальтер А.А.* Физические свойства сильно взаимодействующей плазмы // Химия плазмы. 1989. Т. 15. С. 163.
13. *Иванов Ю.В., Минцев В.Б., Фортон В.Е., Дремин А.Н.* Электропроводность неидеальной плазмы // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 216.
14. *Минцев В.Б., Фортон В.Е., Грязнов В.К.* Электропроводность высокотемпературной неидеальной плазмы // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 116.
15. *Асиновский Э.И., Батенин В.М.* К расчету электропроводности частично ионизованной плазмы // ТВТ. 1968. Т. 6. № 6. С. 966.
16. *Шилкин Н.С., Дудин С.В., Грязнов В.К., Минцев В.Б., Фортон В.Е.* Измерение электронной концентрации и проводимости частично ионизованной плазмы инертных газов // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 1030.
17. *Adams J.R., Shilkin N.S., Forton V.E., Gryaznov V.K., Mintsev V.B., Redmer R., Reinholz H., Röpke G.* Coulomb Contribution to the Direct Current Electrical Conductivity of Dense Partially Ionized Plasmas // Phys. Plasmas. 2007. V. 14. P. 062303.
18. *Норман Г.Э., Морозов И.В.* Столкновения и плазменные волны в неидеальной плазме // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. С. 412.
19. *Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С.* К статистической теории неидеальной плазмы // ТВТ. 1972. Т. 10. № 6. С. 1160.
20. *Zelener B.V., Zelener B.V., Manykin E.A., Bronin S.Y., Bobrov A.A.* Self-diffusion and Conductivity in an Ultracold Strongly Coupled Plasma. Calculation by the Method of Molecular Dynamics // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012126.
21. *Bobrov A.A., Bunkov A.M., Bronin S.Y., Klyarfeld A.B., Zelener B.V., Zelener B.V.* Conductivity and Diffusion Coefficients in Fully Ionized Strongly Coupled Plasma: Method of Molecular Dynamics // Phys. Plasmas. 2019. V. 26. P. 082102.
22. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Проводимость неидеальной полностью ионизованной плазмы: сравнение результатов расчета методом молекулярной динамики и модельного подхода // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 501.

УДК 537.525.5, 537.533.2, 537.533.9

## ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА ДУГИ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ И ГЕНЕРИРУЕМОГО ПУЧКА В ИСТОЧНИКЕ ЭЛЕКТРОНОВ С СЕТОЧНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ ЭМИТТЕРОМ

© 2022 г. М. С. Воробьев<sup>1, \*</sup>, П. В. Москвин<sup>1</sup>, В. И. Шин<sup>1</sup>, Т. В. Коваль<sup>2</sup>, В. Н. Девятков<sup>1</sup>, Н. Н. Коваль<sup>1</sup>, К. Т. Ашурова<sup>1, \*\*</sup>, С. Ю. Дорошкевич<sup>1</sup>, М. С. Торба<sup>1</sup>, В. А. Леванисов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

<sup>2</sup>НИ Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*E-mail: vorobyovms@yandex.ru

\*\*E-mail: 11k.ashurovak@gmail.com

Поступила в редакцию 25.11.2021 г.

После доработки 25.11.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Приведены результаты исследования динамики дугового разряда низкого давления субмиллисекундной длительности в источнике электронов с сеточным плазменным эмиттером и плазменным анодом, а также формирования генерируемого им электронного пучка в ведущем магнитном поле. На основе проведенных измерений токов на электроды разрядной системы плазменного эмиттера и на установленные в ней дополнительные зонды продемонстрирован процесс пространственного перестроения разряда с последующим выходом на квазиустановившуюся форму распределения плотности тока на эмиссионный электрод. Анализ осциллограмм токов в момент окончания импульса тока разряда позволил оценить вклад тока эмиссии электронов из плазменного эмиттера в общий ток в ускоряющем промежутке в режиме, когда измеряемый ток пучка равен или превышает ток разряда. Определены факторы, ответственные за снижение пространственной неоднородности плотности тока пучка, а также даны рекомендации по улучшению его однородности.

DOI: 10.31857/S0040364422040160

### ВВЕДЕНИЕ

Источники электронов с плазменными катодами, генерирующие широкие (~10 см<sup>2</sup>) интенсивные (сотни ампер) субмиллисекундные пучки [1, 2], нашли применение для модификации поверхности различных неорганических материалов, функциональные свойства которых в ряде случаев улучшаются на порядок и выше [1–4]. Это позволяет сделать однозначное заключение о перспективности использования электронных пучков как в научных целях, так и в различных технологических процессах, применяющих новые способы модификации поверхности материалов, которые не могут быть реализованы с использованием альтернативных методов. К основным преимуществам импульсного электронно-пучкового облучения, по сравнению, например, с лазерным, можно отнести более высокий коэффициент полезного действия (до 90%) электронных источников, высокую эффективность энерговклада в поверхностный слой материала (малый коэффициент отражения электронов), возможность полного контроля и управления всеми параметрами облучения при высокой степени локализации энергии в поверхностном слое, значительно большую (до 10 см<sup>2</sup>) площадь

поверхности, обрабатываемой за импульс [5–9]. При использовании этих и других источников электронов (например, на основе взрывоэмиссионных катодов) [10, 11] во время обработки материалов электронными пучками большого сечения обязательно встает вопрос удовлетворительной однородности распределения плотности тока, а соответственно, и плотности мощности и энергии электронного пучка по его сечению. В ряде работ отмечено, что высокая неоднородность плотности энергии электронного пучка может также приводить к пробое высоковольтного ускоряющего промежутка [1, 2, 5, 6]. Именно поэтому при проектировании источников электронов проблеме неоднородности пучка уделяется пристальное внимание вне зависимости от типа используемого катода. К примеру, при использовании источников электронов с плазменными катодами на основе дуги низкого давления отдельное внимание необходимо уделять динамике развития дуги в силу нестационарности процесса образования катодного пятна и его пространственной локализации, а также динамики развития анодной части дуги в разрядной системе плазменного эмиттера. При этом нестационарность образования катодного пятна проявляется как при использовании катод-

ных узлов с открытой дугой [1, 7, 8], так и катодных узлов, в которых ток разряда проходит через контрагирующие каналы [1, 9, 12, 13]. Нестационарность процесса развития анодной части импульсного дугового разряда приводит к тому, что распределение плотности тока по сечению пучка, а соответственно, и распределение его плотности мощности или удельной энергии, может изменяться в течение импульса.

Целью данной работы являлось определение основных факторов, позволяющих снизить неоднородность распределения плотности тока пучка по его сечению в источнике электронов с сеточным плазменным эмиттером на основе дугового контрагированного разряда низкого давления, работающего в режиме высоковольтного диода с плазменным анодом с открытой границей плазмы, а также формирования и транспортировки пучка в продольном магнитном поле.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Работа выполнена с использованием источника электронов “СОЛО” [12] с плазменным эмиттером на основе дугового разряда низкого давления с сеточной стабилизацией границы эмиссионной плазмы и плазменным анодом, граница которого открыта и подвижна, что позволяет генерировать низкоэнергетический (до 30 кэВ) интенсивный (током сотни ампер) субмиллисекундный электронный пучок с диаметром на коллекторе 10–40 мм.

Схема электронного источника показана на рис. 1. Между электродом 1, помещенным в поле постоянных магнитов 12, и цилиндрическим магнетроном катодом 2 с внутренним диаметром 8 мм и длиной 50 мм при приложении импульса напряжения  $U_{\text{trig}}$  величиной 12–15 кВ зажигается иницирующий (поджигающий) разряд. Основной дуговой разряд горит между катодом 2 и анодными электродами 5, 6 разрядной системы. Анодная вставка 3, электрически соединенная с анодами 5 и 6 дугового разряда через токоограничительное сопротивление  $R_{\text{HA}}$ , необходима для облегчения

условий зажигания дугового разряда и крепления дополнительного перераспределяющего электрода 4, имеющего с ней электрический контакт. Электрод 4 используется для выравнивания распределения плотности эмиссионного тока. В настоящей работе он имел диаметр центральной части 15 мм. Постоянное ускоряющее напряжение прикладывается между плоским эмиссионным электродом 6 с мелкоструктурной ( $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$ ) эмиссионной сеткой 5 (они же анодные электроды разрядной системы) диаметром 40 мм и извлекающим электродом 7, выполненным в виде диафрагмы диаметром 82 мм. Извлекающий электрод 7, труба дрейфа 8 и коллектор 10 находятся под потенциалом “земли”. Труба дрейфа имеет внутренний диаметр 80 мм, длина канала транспортировки около 0.5 м. Отбор электронов из эмиссионной плазмы осуществляется через ячейки эмиссионной сетки первоначально под действием электрического поля, создаваемого электродами 7 и 8, а после образования анодной (пучковой) плазмы ускорение электронов происходит в двойном слое между границами двух плазм: катодной и анодной (пучковой). Важно отметить, что в стандартном для данного электронного источника режиме работы граница катодной (эмиссионной) плазмы стабилизируется сеткой, а анодная плазма, которая создается самим электронным пучком в пространстве его дрейфа, имеет подвижную (открытую) границу.

Ускоренные электроны пучка транспортируются к коллектору в магнитном поле катушек 9 и 11, поле в которых может достигать 0.1 Тл для первого (от эмиссионной сетки) соленоида и 0.05 Тл для второго (указанные величины поля приведены для центра каждого соленоида). Амплитуда и длительность импульса тока пучка задаются амплитудой и длительностью импульса тока основного дугового разряда. В качестве рабочего газа используется аргон. Увеличение давления в экспериментах достигалось за счет увеличения напуска газа в разрядную систему источника. Давление газа в рабочей камере варьируется в диапазоне  $(0.6\text{--}11) \times 10^{-2}$  Па, давление газа в основной разрядной ячейке плазменного катода в несколько раз выше. В качестве датчиков для измерения импульсных токов применялись пояса Роговского.

В экспериментах использовались три изолированных дополнительных зонда (рис. 1б) диаметром 0.5 мм, длиной 5.5 мм, закрепленных на сетке 5 (в 10 мм от нее) параллельно оси разрядной системы: один на оси, второй – на расстоянии 14 мм, третий – на расстоянии 28 мм от оси. В экспериментах с зондами, которые проводились в отсутствие ускоряющего напряжения, перераспределяющий электрод 4 отсутствовал.

Для электропитания плазменного эмиттера используются различные системы [13, 14]. Одной из них является система электропитания, в эквива-

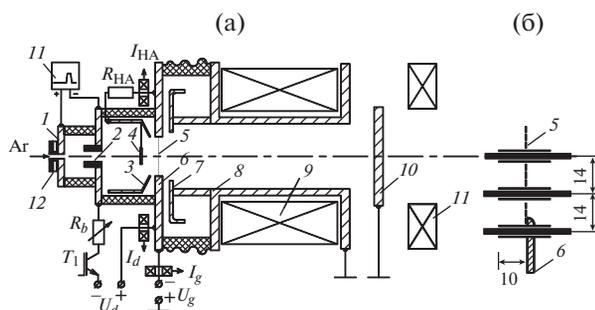


Рис. 1. Схема электронного источника (а) и схема расположения токовых зондов (б).

ленте представляющая собой заряженную емкость, в цепи которой установлен набор балластных токозадающих резисторов, подключенных к нагрузке через полупроводниковые элементы и обеспечивающих дискретное изменение амплитуды и длительности тока разряда [14]. Одновременное включение транзисторов приводит к тому, что через нагрузку протекает сумма токов от каждого канала. Особенностью такой системы электропитания плазменного эмиттера, которая также использовалась в настоящих экспериментах, является ее простота, а также постоянное напряжение холостого хода (величиной 300 В). Это отличает ее от других систем, где чаще всего регулировка тока разряда осуществляется за счет изменения напряжения на выходной емкости источника электропитания, что является причиной нестабильной работы плазменного эмиттера при малых токах дуги, когда необходимо уменьшить напряжение электропитания. Кроме того, данный источник электропитания разряда имеет существенно меньшую выходную индуктивность, что обеспечивается за счет применения бестрансформаторных выходных цепей, когда система электропитания работает под потенциалом плазменного эмиттера, который задается источником ускоряющего напряжения. Это позволяет уменьшить фронт и срез тока разряда, что было крайне важно при проведении настоящих экспериментов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

В отсутствие перераспределяющего электрода 4 измерения токов в цепях зондов, подключенных к аноду (рис. 2а), показывают, что на фронте тока разряда (первые несколько микросекунд) большая часть (близкая к 100%) тока разряда замыкается по оси системы. Если в этой области размещен перераспределяющий электрод, ток  $I_{НА}$  содержит пик на фронте импульса. По всей видимости, через цепь перераспределяющего электрода 4, который электрически соединен с анодной вставкой 3, на фронте импульса замыкается существенно больший ток, чем в последующие моменты времени. В отсутствие перераспределяющего электрода 4 ток  $I_{НА}$  нарастает до амплитудного значения за  $\sim 20$  мкс без пика на фронте (рис. 2б). Это косвенным образом подтверждает, что в первый момент времени ток дугового разряда преимущественно развивается по оси системы.

Из осциллограмм токов на зонды (рис. 3) видно, что рост ведущего магнитного поля приводит к увеличению плотности тока разряда в осевой области источника электронов. При отсутствии электрода 4 вне зависимости от величины ведущего магнитного поля в диапазоне 50–500 мТл в первые несколько микросекунд разряд замыкается на центральный зонд, постепенно расширяясь

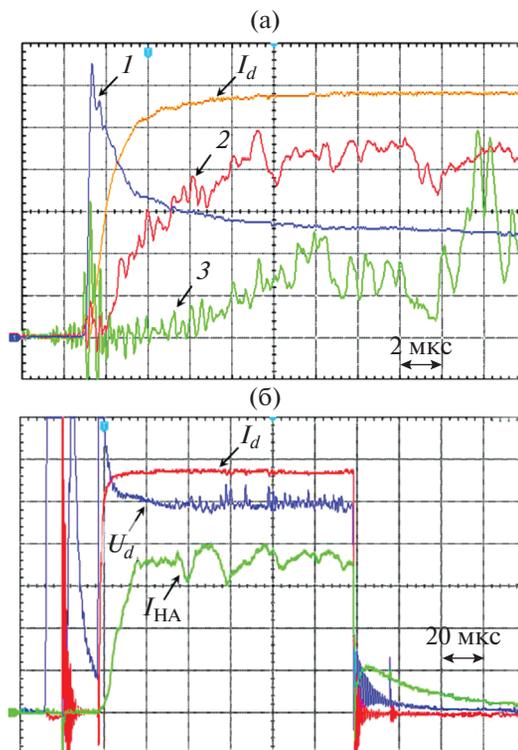
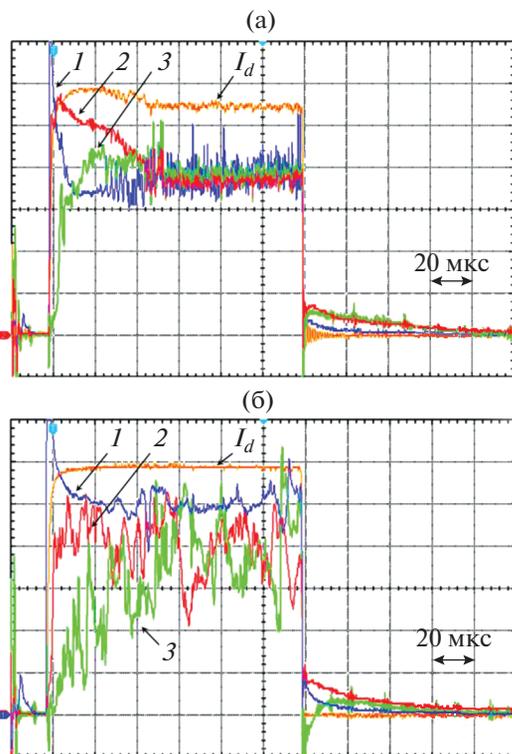


Рис. 2. Характерные осциллограммы в отсутствие (а) и при наличии (б) перераспределяющего электрода 4 на рис. 1: 1 – зонд на оси разрядной ячейки (33 мА/дел), 2 – зонд на расстоянии 15 мм от оси (6.7 мА/дел), 3 – 30 мм от оси (1.7 мА/дел);  $I_d$  – ток разряда (10 А/дел),  $U_d$  – напряжение горения разряда (10 В/дел),  $I_{НА}$  – ток на полюс анода (400 мА/дел); режим:  $p = 80$  мПа,  $B_1 = 50$  мТл,  $B_2 = 100$  мТл.

в пространстве плазменного эмиттера, о чем свидетельствует нарастание тока в цепях периферийных зондов. Разряд достигает установившегося режима горения, когда стабилизируются токи на каждый из зондов, что происходит не раньше, чем через  $\sim 40$ – $60$  мкс от фронта тока разряда. По результатам измерений токов зондов были построены распределения этих токов в течение импульса (рис. 4). Видно, что в первый момент времени, соответствующий первым микросекундам генерации основного дугового разряда, ток на осевом зонде пятикратно выше тока соседнего зонда.

Со временем радиальное распределение тока в области эмиссионной сетки имеет тенденцию к уширению, но даже в установившемся режиме, который в данном случае наступает примерно через 50 мкс, оно существенно неоднородно с величиной в центре, вдвое большей, чем на диаметре 14 мм. Эти данные позволяют предположить динамику распределения эмиссионного тока в течение импульса, удовлетворительно согласующуюся с результатами калориметрических измерений, полученными в работе [15], в которой с использованием секционированного калориметра проведе-

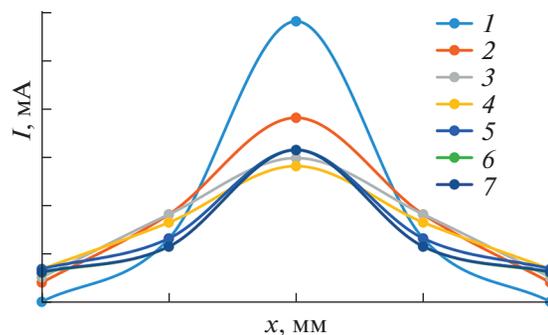


**Рис. 3.** Осциллограммы напряжения на резисторах ( $R_3 = 300 \text{ Ом}$ ), установленных в цепи зондов,  $p = 80 \text{ мПа}$ : 1 –  $I_{31}$  (16.5 мА/дел), 2 –  $I_{32}$  (6.6), 3 –  $I_{33}$  (3.3 (а), 1.65 (б)),  $I_d$  – ток разряда (10 А/дел); поле соленоидов: (а) –  $B_1 = 20 \text{ мТл}$ ,  $B_2 = 50 \text{ мТл}$ ; (б) – 50, 50.

ны интегральные измерения распределения плотности энергии по сечению пучка для импульсов разной длительности. Авторы [15] делают заключение, что в отсутствие перераспределяющего электрода в плазменном катод при увеличении длительности импульсов наблюдается постепенное увеличение диаметра пучка в плоскости мишени, а квазиустановившееся распределение достигается не ранее, чем через 100 мкс.

Таким образом, получено экспериментальное подтверждение предположений авторов работы [15] о том, что такая неоднородность может быть вызвана именно пространственным перестроением разряда в плазменном эмиттере.

Как отмечалось выше, перераспределяющий электрод 4, необходимый для уменьшения неоднородности распределения плотности эмиссионного тока, электрически соединен с полой анодной вставкой 3. Обычно в цепи полого анода 3 устанавливается сопротивление  $R_{НА}$  номиналом единицы–десятки Ом, облегчающее зажигание дугового разряда и последующее переключение тока разряда на эмиссионный сеточный электрод 5 за счет появления напряжения отрицательного автосмещения относительно анода разряда, т.е. электродов 5 и 6. Чаще всего за счет введения сопро-



**Рис. 4.** Распределение токов по зондам для разных моментов времени в течение импульса тока разряда: 1 – 1 мкс, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 50, 6 – 60, 7 – 100.

тивления  $R_{НА}$  в сочетании с выбором размеров ячейки эмиссионной сетки и рабочего давления достигается высокая эффективность извлечения тока из плазменного эмиттера в ускоряющий промежуток, которая может быть близка к 100% [2].

В источнике электронов с сеточным плазменным эмиттером и плазменным анодом ток в ускоряющем промежутке  $I_g$  определяется несколькими составляющими [2, 12, 16–18] и может быть записан в виде

$$I_g = \alpha I_d + I_{i2}[1 + (1 - \Gamma)\gamma_2 + \Gamma\gamma_1], \quad (1)$$

где  $\alpha = I_{em}/I_d$  – коэффициент извлечения электронов из плазменного эмиттера, равный отношению тока эмиссии  $I_{em}$  к току разряда  $I_d$ ;  $I_{i2}$  – ток ускоренных ионов из анодной плазмы;  $\gamma_2$  – коэффициент ионно-электронной эмиссии с металла при бомбардировке ускоренными ионами эмиссионного электрода;  $\gamma_1$  – коэффициент ионно-электронной эмиссии из эмиссионной плазмы за счет ионно-электронных процессов в плазменном эмиттере;  $\Gamma$  – эффективная геометрическая прозрачность эмиссионного электрода, позволяющая учитывать поток ионов, прошедших через сетку эмиссионного электрода в плазменный эмиттер. При этом вклад каждого слагаемого может быть разным в зависимости от конкретного типа источника электронов с плазменным катодом, параметров генерируемого электронного пучка, геометрии электродов, их материала, рабочего давления и пр.

С учетом формулы (1) можно также сказать, что ток  $I_{НА}$ , фиксируемый в цепи резистора  $R_{НА}$ , представляет собой сумму токов из эмиссионной плазмы (электронной  $I_e$  и ионной  $I_{i1}$  компоненты), тока ускоренных ионов, прошедших через ячейку сетки в пространство плазменного эмиттера и бомбардирующих электрод 4 только с одной стороны, обращенной к ускоряющему зазору, а также тока электронов, возникающего в результате бомбардировки электрода 4 ускоренными ионами и зависящего от коэффициентов ионно-

электронной эмиссии  $\gamma_3$  материала, из которого изготовлен электрод 4:

$$I_{\text{НА}} = I_e - I_{i1} - I_{i2}(S_4\Gamma/S_5)(1 + \gamma_3), \quad (2)$$

где  $S_4$  – площадь проекции перераспределяющего электрода на плоскость эмиссионного электрода, ограниченную эмиссионным отверстием, перекрываемой сеткой 5 (рис. 1),  $S_5$  – площадь эмиссионного отверстия.

Параметры плазмы можно определить с использованием уравнений баланса и непрерывности тока [2, 18–20]. Для электронного источника уравнения баланса ионов, отражающие взаимосвязь процессов генерации плазмы в плазменном катоде (область 1) и плазменном аноде (область 2, или область пучковой плазмы), запишутся в виде

$$\frac{dn_1}{dt} = \left[ \left( \frac{j_d}{e} + \frac{j_{i2}}{e} \Gamma \right) \frac{1}{\lambda_1} + n_{1g} K_e n_1 \right] - \frac{n_1}{T_1}, \quad (3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \left[ \left( \frac{j_{\text{ем}}}{e} + \gamma_2 (\Gamma - 1) \frac{j_{i2}}{e} \right) \frac{1}{\lambda_2} + n_{2g} K_e n_2 \right] - \frac{n_2}{T_2}, \quad (4)$$

где  $T_{1,2} = L_{1,2}(M/kT_e)^{1/2}$  – среднее время выхода ионов на границы областей (стенки полого анода и трубы дрейфа);  $kT_e$  – энергия электронов;  $\lambda_{1,2}$  – длина пробега электрона с учетом магнитного поля,  $K_e$  – коэффициент ионизации газа плазменными электронами,  $n_{g1,2}$  – концентрация газа.

Скорость роста концентрации разрядной плазмы (3) возрастает с увеличением плотности тока ионов  $j_{i2}$ , поступающих из ускоряющего промежутка. На основании решения уравнения (4) плотность ионного тока  $j_{i2}$  в ускоряющем промежутке можно представить в виде  $j_{i2} = j_{\text{ем}} F(n_{g2}, \gamma_2)$  ( $j_{\text{ем}} \neq 0$ ), где для стационарного режима  $F(n_{g2}, \gamma_2) \approx b[1 - \gamma_2(\Gamma - 1)b]^{-1}$ ,  $b = 0.4L_i/\lambda_2$ .

В рассматриваемом источнике транспортировка электронного пучка осуществляется в плазме, генерируемой самим пучком. Поэтому следует отметить отличия в работе источника электронов при максимально одинаковых условиях генерации электронного пучка, но различных давлениях рабочего газа. На осциллограммах рис. 5 можно наблюдать, что при установленном перераспределяющем электроде 4 имеется характерный всплеск на фронте тока  $I_{\text{НА}}$ , прежде всего обусловленный током плазменных электронов  $I_e$ , поскольку ток в ускоряющем промежутке еще отсутствует.

Меньшую амплитуду тока  $I_{\text{НА}}$  при увеличении давления рабочего газа (рис. 5б) можно объяснить компенсацией электронной компоненты разряда ионной компонентой  $I_{i1}$  [2, 12, 21], которая с ростом давления газа увеличивается вместе с концентрацией эмиссионной плазмы.

Кроме этого, как видно из рис. 5, при более высоком давлении рабочего газа увеличивается

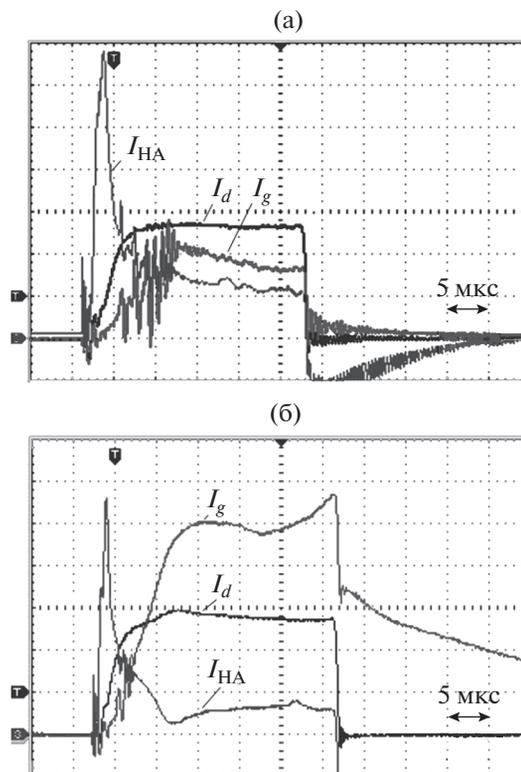


Рис. 5. Осциллограммы тока разряда  $I_d$  (40 А/дел), тока в цепи полого анода  $I_{\text{НА}}$  (4 А/дел) и тока в ускоряющем промежутке  $I_g$  (40 А/дел) при поле соленоида:  $B_1 = 50$  мТл,  $B_2 = 100$  мТл;  $p = 65$  (а) и 110 мПа (б).

скорость роста тока  $I_g$ , что связано с уменьшением времени, требуемого для наработки анодной (пучковой) плазмы [22]. В зависимости от условий генерации пучка, в том числе от величины ведущего магнитного поля или давления рабочего газа, это время может составлять десятки микросекунд.

Также из осциллограмм рис. 5 видно, что при повышенном давлении рабочего газа ток пучка  $I_g$  превышает ток дугового разряда  $I_d$ . Это также отмечалось в работах [2, 23–25] и связано с ростом тока ускоренных ионов  $I_{i2}$  и гамма-процессами в плазменном эмиттере (формула (1)). Отношение токов  $I_g/I_d = \alpha + F[\gamma_2(\Gamma - 1) + \gamma_1 s_2]/\alpha$  растет с увеличением давления газа и коэффициентов  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ .

Как отмечено выше, расположение источника электропитания разряда на высоковольтной стороне позволило в экспериментах снизить паразитную индуктивность в цепи питания дугового разряда (с десятков мкГн в случае использования разделительного трансформатора до единиц мкГн). Это позволяет генерировать импульсы тока разряда с существенно меньшими фронтами и срезами и в том числе проанализировать работу источника электронов в момент окончания импульса тока

разряда. Так, в отличие от работ [23–25] на осциллограммах рис. 5 видно, что при относительно крутом ( $\approx 100$  А/мкс) срезе импульса тока  $I_d$  и повышенном давлении рабочего газа происходит резкое ( $\sim 1$  мкс) уменьшение тока  $I_g$ , обусловленное прекращением эмиссии электронов из катода и предшествующее дальнейшему более медленному спаду тока  $I_g$ , наблюдаемому при релаксации анодной (пучковой) плазмы [26].

Резкое снижение тока в ускоряющем промежутке связано с прекращением эмиссии электронов из плазменного эмиттера. При этом, несмотря на то что плазма в эмиттере еще продолжает некоторое время существовать, ее положительный потенциал относительно анода разрядной системы удерживает в ней электроны, что приводит к прекращению эмиссии электронов из плазменного эмиттера. Ток пучка в этом случае определяется в основном процессами ионно-электронной эмиссии с поверхности сеточного электрода 5 (рис. 1) под действием ионов, синтезируемых пучком электронов из остаточного газа в трубе дрейфа  $\delta$ , а его величина в соответствии с уравнением (4) уменьшается экспоненциально со временем:

$$I_g(t) = I_{g0} \exp(-t/T_2) [1 - \gamma_2(\Gamma - 1)L_2/\lambda_2]. \quad (5)$$

Длительность тока  $I_g(t)$  (5) увеличивается с ростом концентрации газа и коэффициента ионно-электронной эмиссии с поверхности эмиссионного электрода. При окончании импульса тока  $I_d$  и ступенчатом снижении тока  $I_g$  происходит смена знака, или смена полярности, тока  $I_{HA}$  (рис. 5). Дальнейшая форма тока  $I_{HA}$  повторяет форму тока  $I_g$ , отличаясь только полярностью и амплитудой.

Пространственные характеристики плазмы и влияние магнитного поля в плазменном эмиттере (рис. 6) исследовались с использованием численной модели в дрейфово-диффузионном приближении [25] для усредненной плотности и энергии электронов плазмы,  $n_e = n_r$ . В плазменном эмиттере разрядная плазма формируется в неоднородном магнитном поле, которое влияет на подвижность заряженных частиц и распределение концентрации плазмы,  $B = 17.5$  и  $35$  мГн – магнитное поле в области эмиссионного электрода. На рис. 6а показаны линии концентрации разрядной плазмы  $n_1$  в сечении разрядной полости при токе разряда  $100$  А и напряжении  $50$  В. Температура и потенциал плазмы составляют соответственно  $19.6$  эВ и  $13.5$  В. С увеличением магнитного поля уменьшается подвижность заряженных частиц и увеличивается концентрация  $n_1$  на оси симметрии разрядной области и поверхности эмиссионного электрода. На рис. 6б при разных значениях магнитного поля

показано распределение концентрации плазмы на эмиссионном электроде.

Концентрация плазмы увеличивается практически линейно с ростом тока разряда при  $p = 110$  мПа и изменении  $I_d$  от  $50$  до  $200$  А, концентрация плазмы в центральной области эмиссионной сетки возрастает с  $0.85 \times 10^{17}$  до  $3.6 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ .

При перераспределении тока разряда между электродами 3, 4 и 5 (рис. 6) изменяется распределение концентрации разрядной плазмы  $n_1$ . Для тока разряда  $100$  А при уменьшении суммарного тока на анод 3 и электрод 4 с  $53$  А до нуля (и увеличении тока на эмиссионном электроде с  $47$  до  $100$  А) концентрация плазмы на оси системы увеличивается с  $1.4 \times 10^{17}$  до  $1.8 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ .

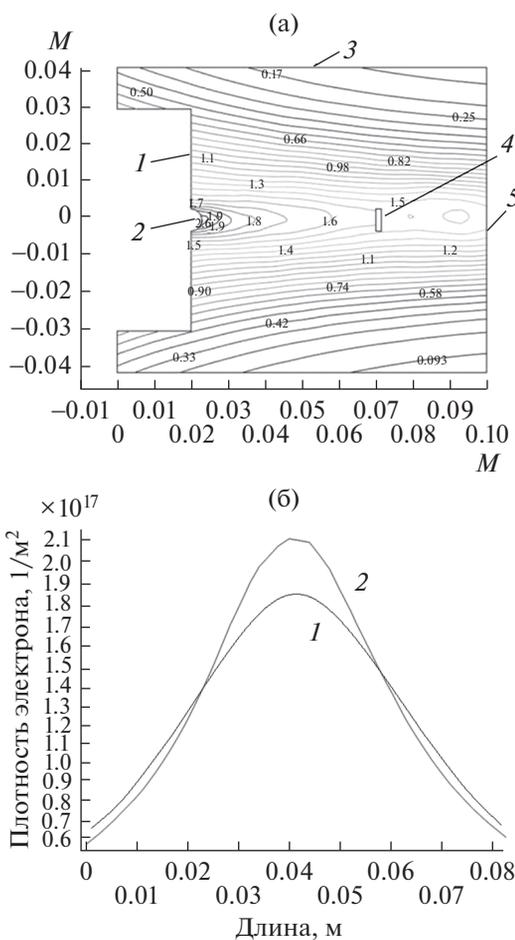


Рис. 6. Линии концентрации разрядной плазмы ( $\times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ ) в плазменном эмиттере (а): 1 – катод, 2 – источник электронов, 3 – полый анод, 4 – перераспределяющий электрод, 5 – эмиссионный электрод; (б) – распределение концентрации плазмы на эмиссионном электроде в плазменном эмиттере: 1 –  $B = 17.5$  мГн, 2 –  $35$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании результатов эксперимента и теоретических моделей механизм развития дугового разряда может быть следующим.

На фронте тока основного разряда идет наработка эмиссионной плазмы (3) в объеме плазменного эмиттера, и наличие быстрых электронов, которые в основном замыкаются на анодную вставку 3 и перераспределяющий электрод 4 (рис. 1), вызывает появление на них отрицательного потенциала относительно потенциала анодной разрядной плазмы. С течением времени в плазменном эмиттере происходит накопление плазменных электронов и постепенная компенсация отрицательного автосмещения ионами из образованной плазмы. Далее (через десятки мкс) наступает квазиустановившийся режим, когда плотности тока на электроды плазменного эмиттера принимают постоянные значения вплоть до окончания импульса тока разряда (150–200 мкс).

В течение всего импульса тока разряда в пространстве дрейфа пучка осуществляется наработка анодной (пучковой) плазмы (4) и формирование ее открытой границы вблизи эмиссионной сетки со стороны ускоряющего промежутка. Из ускоряющего промежутка, образованного между границей катодной разрядной плазмы, стабилизированной эмиссионной сеткой, и плазменной границей анодной (пучковой) плазмы, через ячейки эмиссионной сетки в пространство плазменного эмиттера попадают ускоренные ионы и бомбардируют электроды разрядной системы плазменного катода, включая перераспределяющий электрод 4 (рис. 1), что приводит к снижению тока  $I_{\text{НА}}$ , согласно формуле (2). При наличии сопротивления  $R_{\text{НА}}$  снижение тока  $I_{\text{НА}}$  ведет к уменьшению напряжения  $U_{\text{НА}}$ , а следовательно, к снижению потенциального барьера для плазменных электронов разряда. Снижение потенциального барьера позволяет замыкаться большей доле быстрых электронов эмиссионной плазмы на перераспределяющий электрод. Последнее обстоятельство должно приводить к снижению концентрации эмиссионной плазмы, увеличению присеточного ионного слоя [2] и уменьшению количества электронов, извлекаемых из эмиттера в ускоряющий промежуток. Это можно рассматривать как отрицательную обратную связь, стабилизирующую ток в ускоряющем промежутке  $I_g$  путем перехвата части ионного тока из ускоряющего промежутка перераспределяющим электродом 4 за счет компоненты  $I_{i2}(S_4\Gamma/S_5)(1 + \gamma_3)$  в формуле (2). В этом случае можно сделать важный вывод, что форма перераспределяющего электрода важна не только с точки зрения коррекции распределения плотности эмиссионного тока, но также может влиять на режим стабилизации тока  $I_g$ .

Остальная часть ускоренного ионного потока бомбардирует эмиссионный электрод со стороны ускоряющего промежутка, что приводит к росту тока пучка за счет электронов, рожденных в результате ионно-электронной эмиссии с поверхности эмиссионного электрода и сетки за счет компоненты  $I_{i2}[1 + (1 - \Gamma)\gamma_2 + \Gamma\gamma_1]$  в формуле (1). Предполагая, что к моменту окончания импульса тока разряда нет эмиссии из плазменного катода, т.е. компоненты  $I_{\text{em}} = 0$  и  $I_{i2}\Gamma\gamma_1 = 0$ , и принимая  $\gamma_2 \approx 3.5$  при  $U_g = 15$  кВ [27, 28], а эффективную геометрическую прозрачность эмиссионного электрода для ускоренных ионов с учетом наличия периферийной металлической части эмиссионного электрода и достаточно узкого (порядка 3 см) гауссова распределения плотности тока  $I_g$ , приблизительно равной 0.3, можно оценить ток ускоренных ионов  $I_{i2}$ . Так, для осциллограмм на рис. 5 к моменту окончания импульса тока разряда амплитудой  $I_d \approx 100$  А эффективный коэффициент извлечения электронов из плазменного эмиттера равен  $\alpha_{\text{eff}} = (I_{\text{em}} - I_{i2}\Gamma\gamma_1)/I_d$ , при давлении  $p = 65$  мПа составлял  $\alpha_{\text{eff}} \approx 0.4$  и  $I_{i2} \approx 5.5$  А (рис. 5а), а при давлении 110 мПа –  $\alpha_{\text{eff}} \approx 0.81$  и  $I_{i2} \approx 40$  А (рис. 5б).

Эти данные удовлетворительно согласуются с расчетами [18] и измерениями, приведенными в [23].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В источнике электронов с плазменным эмиттером с сеточной стабилизацией границы эмиссионной плазмы и плазменным анодом с открытой плазменной границей рассмотрены процесс формирования плазменного катода на основе дугового разряда низкого давления и соответствующий ему механизм развития тока в ускоряющем промежутке. Показано, что пространственное перестроение разряда составляет десятки микросекунд ( $\approx 50$  мкс). В течение всего импульса тока пучка его радиальное распределение имеет гауссову форму, ширина которой увеличивается в течение импульса, а амплитуда распределения снижается. Показано, что коэффициент извлечения электронов  $\alpha$  растет с увеличением давления рабочего газа и может достигать значений, близких к единице, т.е. к режиму 100%-ного извлечения электронов из разряда. Оценен вклад ионно-электронной эмиссии в общий ток в ускоряющем промежутке и экспериментально показано, что ток ускоренных ионов может достигать десятков процентов ( $\approx 30\%$ ) от общего тока в ускоряющем промежутке, доля которого также изменяется в течение импульса тока пучка. Это, вероятно всего, связано с изменением газовых условий в течение импульса. Предложен механизм введения отрицательной обратной связи в общий ток в ускоряющем промежутке  $I_g$ , заключающийся в снижении тока эмиссии из разряда при увеличении ионной компоненты тока  $I_g$  из-за неконтролируемого уве-

личения давления вследствие газовой выделения с коллектора при попадании на него пучка ускоренных электронов. Понимание данных механизмов является крайне важным для исследователей, занимающихся разработкой источников такого типа, поскольку определяет не только возможность расширения предельных параметров генерируемого электронного пучка, но и особенности использования таких пучков в научных и технологических целях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10015).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаев С.П., Крейнделъ Ю.Е., Щанин П.М. Электронные пучки большого сечения. М.: Энергоатомиздат, 1984. 112 с.
2. Коваль Н.Н., Окс Е.М., Протасов Ю.С., Семашко Н.Н. Эмиссионная электроника. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. 596 с.
3. *Oks E.M. Plasma Cathode Electron Sources – Physics, Technology, Applications.* N.Y.: Wiley–VCH, 2006. 172 p.
4. *Gromov V.E., Yurev A.B., Morozov K.V., Ivanov Yu.F. The Microstructure of Quenched Rails.* Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2016. 157 p.
5. Метель А.С., Мельник Ю.А. Сильноточный плазменный эмиттер электронов на основе тлеющего разряда с многостержневой электростатической ловушкой // ПТЭ. 2013. № 3. С. 76.
6. Воробьев М.С., Гамермайстер С.А., Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Сулакишин С.А., Щанин П.М. Источник электронов с многодуговым плазменным эмиттером для получения мегаваттных пучков субмиллисекундной длительности // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 12. С. 24.
7. *Koval N.N., Kreindel Yu.E., Tolkachev V.S., Schanin P.M. The Effect of Gas on the Development of a Vacuum Arc with a Hollow Anode* // IEEE Trans. Electr. Insul. 1985. V. EI-20. P. 735.
8. *Anders A., Brown I.G., MacGill R.A., Dickinson M.R. “Triggerless” Triggering of Vacuum Arcs* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. № 5. P. 584.
9. *Vorobyov M.S., Devyatkov V.N., Koval N.N., Shugurov V.V. Modernization of Cathode Assemblies of Electron Sources Based on Low Pressure Arc Discharge* // IOP J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 652. 012066.
10. Озур Г.Е., Проскуровский Д.И. Источники низкоэнергетических сильноточных электронных пучков с плазменным анодом. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2018. 173 с.
11. Шулов В.А., Новиков А.С., Энгелько В.И. Сильноточные импульсные электронные пучки для авиационного двигателестроения. М.: ДИПАК, 2012. 292 с.
12. *Koval N.N., Grigoryev S.V., Devyatkov V.N., Teresov A.D., Schanin P.M. Effect of Intensified Emission During the Generation of a Submillisecond Low-energy Electron Beam in a Plasma-cathode Diode* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. V. 37. № 10. P. 1890.
13. Девятков В.Н., Коваль Н.Н. Модернизация конструкции и оптимизация режимов работы электронного источника с сеточным плазменным катодом // Тр. V Междун. Крейнделевского семинара “Плазменная эмиссионная электроника”. Улан-Удэ: Изд-во Бурятск. науч. центра СО РАН, 2015. С. 122.
14. *Vorobyov M.S., Koval N.N., Moskvina P.V., Teresov A.D., Doroshkevich S.Yu., Yakovlev V.V., Shin V.I. Electron Beam Generation with Variable Current Amplitude During its Pulse in a Source with a Grid Plasma Cathode* // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1393. 012064.
15. *Devyatkov V.N., Koval N.N. Electron Beam Formation in a Grid Plasma Cathode Electron Source Based on a Low-Pressure Constricted Arc in an Inhomogeneous Magnetic Field* // Изв. вузов. Физика. 2016. № 9-2. С. 49.
16. *Груздев В.А., Крейнделъ Ю.Е., Ларин Ю.М. Отбор электронов из плазмы в присутствии газа в высоковольтном промежутке* // ТВТ. 1973. Т. 11. № 3. С. 482.
17. *Груздев В.А., Крейнделъ Ю.Е., Ларин Ю.М. Влияние ионизации газа в высоковольтном промежутке с плазменным катодом на положение эмиттирующей поверхности плазмы* // ЖТФ. 1973. Т. XLIII. № 11. С. 2318.
18. Коваль Т.В., Ле Ху Зунг. Исследование генерации плазмы и токопрохождения интенсивного низкоэнергетического электронного пучка // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 3-2. С. 118.
19. *Галанский В.Л., Крейнделъ Ю.Е., Окс Е.М., Рунн А.Г., Щанин П.М. Условия образования и параметры анодной плазмы дугового разряда низкого давления* // ТВТ. 1987. Т. 25. № 5. С. 880.
20. *Золотухин Д.Б., Бурдовщин В.А., Окс Е.М. Генерация пучковой плазмы форвакуумным источником электронов в объеме, ограниченном диэлектрическими стенками* // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 5. С. 142.
21. *Koval T.V., Vorobyov M.S., Koval N.N., Nguyen Bao Hung. Generation, Transport, and Efficient Extraction of a Large Cross-section Electron Beam into an Air in an Accelerator with a Mesh Plasma Cathode* // Lasers and Particle Beams. 2018. V. 36. № 1. P. 22. <https://doi.org/10.1017/S0263034617000969>
22. Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Генерация и транспортировка сильноточных низкоэнергетических электронных пучков в системе с газонаполненным диодом // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 1. С. 44.
23. *Григорьев С.В., Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Тересов А.Д. Эффект усиления эмиссии при генерации низкоэнергетического субмиллисекундного электронного пучка в диоде с сеточным плазменным катодом и открытой границей анодной плазмы* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 4. С. 23.
24. *Devyatkov V.N., Koval N.N. Effect of Electron Extraction from a Grid Plasma Cathode on the Generation of Emission Plasma* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 552. 012014.
25. *Koval T.V., Devyatkov V.N., Nguyen Bao Hung. Enhancement of Emission Currents in Plasma Electron Sources Based on a Low-Pressure Arc Discharge* // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 652. 012061.
26. *Бурдовщин В.А., Климов А.С., Медовник А.В., Окс Е.М., Юшков Ю.Г. Форвакуумные плазменные источники электронов.* Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2014. 288 с.
27. *Shamim M.M., Scheuer J.T., Fetherston R.P., Conrad J.R. Measurement of Electron Emission due to Energetic Ion Bombardment in Plasma Source Ion Implantation* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 4756.
28. *Szapiro B., Rocca J.J. Electron Emission from Glow Discharge Cathode Materials due to Neon and Argon Ion Bombardment* // J. Appl. Phys. 1989. V. 65 (9). P. 3713.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КУЛОНОВСКОЙ СИСТЕМЫ И АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

© 2022 г. В. Б. Бобров\*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: vic5907@mail.ru

Поступила в редакцию 24.08.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Показано, что термодинамический потенциал Гиббса для системы электронов и тождественных ядер одного сорта в адиабатическом приближении для подсистемы ядер определяется термодинамическими характеристиками однородной электронной жидкости на компенсирующем положительном фоне и подсистемы ядер, взаимодействующих между собой посредством эффективного потенциала. Установлено, что этот потенциал, помимо кулоновского взаимодействия ядер между собой, определяется равновесной неоднородной плотностью электронов, находящихся в кулоновском поле тождественных ядер.

DOI: 10.31857/S0040364422010276

### ВВЕДЕНИЕ

Хотя теоретическое исследование равновесных свойств систем заряженных частиц проводится уже значительное время, для решения этой задачи до настоящего момента используются два различных подхода: химическая и физическая модели, отличающиеся выбором “исходных частиц” для статистического описания [1]. Применение химической модели основано на использовании закона действующих масс (см., например, [2]), так что в качестве исходных частиц в этой модели могут выступать “свободные” электроны, атомы, ионы, молекулы [3, 4], в то время как в физической модели в нерелятивистском приближении в качестве исходных частиц выступают электроны и ядра [5–7]. При этом в физической модели атомы, ионы, молекулы рассматриваются как связанные состояния электронов и ядер, которые образуются в результате их сильного взаимодействия.

Если такие связанные состояния преобладают, из физических соображений в рамках химической модели вещество рассматривается как система взаимодействующих атомов или молекул (нейтральные газ или жидкость) при условии, что энергия их взаимодействия мала по сравнению с энергией связи составных частиц [1]. С ростом температуры возникает необходимость учета несвязанных состояний электронов (“свободные” электроны) и ионов, что означает переход нейтрального газа в плазменное состояние.

Другими словами, *a priori* полагается, что при определенных термодинамических параметрах атомы, ионы, молекулы, являющиеся исходными частицами в химической модели, могут служить под-

ходящей основой для описания свойств вещества, например, для нейтральных газов (жидкостей) или низкотемпературной газовой плазмы. Однако при других условиях, которые характеризуются высокой температурой или большой плотностью вещества, такие исходные частицы практически не играют роли, как, например, в газовой высокотемпературной полностью ионизованной плазме или в сильно сжатом плотном веществе [8].

Таким образом, пределы применимости химической модели вещества могут быть определены только на основе физической модели, в рамках которой вещество рассматривается как совокупность нерелятивистских электронов и ядер, взаимодействующих по закону Кулона – кулоновская система (КС). Тем не менее наибольшее распространение для расчета термодинамических свойств газов и жидкостей получила химическая модель. Помимо исторического аспекта развития представлений о структуре вещества, причиной такой ситуации является чрезвычайная сложность теоретического исследования свойств КС. Такая сложность обусловлена необходимостью учета эффектов экранирования кулоновского взаимодействия, квантовых эффектов, приводящих к образованию связанных состояний, а также обусловленных тождественностью частиц (см. подробнее [9–17] и цитируемую там литературу).

При этом фактически единственным малым параметром в статистической термодинамике КС является отношение масс электрона  $m_e$  и ядра  $m_c$  –  $m_e/m_c \ll 1$ , что позволяет применить приближение Борна–Оппенгеймера (адиабатическое приближение) для описания подсистемы ядер. Korrekt-

ность применения адиабатического приближения для описания КС подтверждается расчетами квантовым методом Монте-Карло [18, 19].

Приближение Борна–Оппенгеймера является основой для использования теории функционала плотности (ТФП) [20, 21], активно применяемой не только для исследования электронной структуры атомов и молекул [22], но и для описания термодинамических свойств вещества (см. работы [23, 24] и цитируемую в них литературу). Однако в ТФП имеется ряд нерешенных проблем, связанных с отсутствием регулярной процедуры построения функционала плотности для потенциала внешнего поля (или так называемого универсального функционала плотности) [25–28].

В подобной ситуации существенное значение имеет получение общих соотношений в рамках принятых допущений. В настоящей работе представлены соответствующие результаты рассмотрения термодинамических свойств КС электронов и ядер в рамках адиабатического приближения для подсистемы тождественных ядер на основе большого канонического распределения Гиббса.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КС И ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЯДЕР

Рассмотрим нерелятивистскую равновесную однородную и изотропную КС, состоящую из электронов (индекс  $e$ ) и тождественных ядер одного сорта (индекс  $c$ ) и находящуюся в объеме  $V$  при температуре  $T$  (в энергетических единицах). Термодинамический потенциал Гиббса  $\Omega(T, V, \mu_e, \mu_c)$  такой системы определяется общим выражением (см., например, [8])

$$\Omega(T, V, \mu_e, \mu_c) = -T \ln Z(T, V, \mu_e, \mu_c), \quad (1)$$

$$Z(T, V, \mu_e, \mu_c) = \text{Tr} \exp(-(\hat{H} - \mu_e \hat{N}_e - \mu_c \hat{N}_c)/T),$$

где  $\text{Tr}$  обозначает операцию взятия следа соответствующего оператора,  $\hat{H}$  – гамильтониан рассматриваемой системы в представлении вторичного квантования

$$\hat{H} = \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{cc} + \hat{V}_{ec},$$

$$\hat{H}_{aa} = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \int d^3r \hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}) \Delta_r \hat{\Psi}_a(\mathbf{r}) + \hat{V}_{aa}, \quad (2)$$

$$\hat{V}_{ab} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 v_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \times$$

$$\times \hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}_1) \hat{\Psi}_b^+(\mathbf{r}_2) \hat{\Psi}_b(\mathbf{r}_2) \hat{\Psi}_a(\mathbf{r}_1).$$

Здесь  $v_{ab}(r) = z_a z_b e^2 / r$  – потенциал кулоновского взаимодействия между частицами сортов  $a$  и  $b$  ( $a, b = e, c$ );  $\hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r})$  и  $\hat{\Psi}_a(\mathbf{r})$  – соответственно полевые операторы рождения и уничтожения для

частиц сорта  $a$ , которые характеризуются зарядом  $z_a e$ , массой  $m_a$  и химическим потенциалом  $\mu_a$ ;  $\hat{N}_a = \int_V d^3r \hat{n}_a(\mathbf{r})$  – оператор полного числа частиц сорта  $a$ ,  $\hat{n}_a(\mathbf{r}) = \hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_a(\mathbf{r})$  – оператор неоднородной локальной концентрации частиц сорта  $a$ .

Определение (1) имеет физический смысл только после перехода к так называемому термодинамическому пределу  $\lim_T: \langle \hat{N}_a \rangle \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \bar{n}_a = \langle \hat{N}_a \rangle / V$  [29]. Кроме того, в равновесной КС должно выполняться условие квазинейтральности [8]:  $z_c \bar{n}_c = \bar{n}_e$ . Здесь и далее  $\bar{n}_a$  – средняя концентрация частиц сорта  $a$ . Угловые скобки  $\langle \hat{A} \rangle$  обозначают усреднение с большим каноническим распределением Гиббса для произвольного оператора  $\hat{A}$ :  $\langle \hat{A} \rangle \equiv Z^{-1} \text{Tr} \{ \hat{A} \exp(-(\hat{H} - \mu_e \hat{N}_e - \mu_c \hat{N}_c)/T) \}$ .

В силу того что масса ядра  $m_c$  значительно больше массы электрона  $m_e$  ( $m_c \gg m_e$ ), далее при рассмотрении КС используется адиабатическое приближение (приближение Борна–Оппенгеймера), см. подробнее [30]. В этом случае большая статистическая сумма  $Z(T, V, \mu_e, \mu_c)$  (1) принимает вид

$$Z(T, V, \mu_e, \mu_c) \equiv \text{Tr}_c \exp(-(\hat{H}_{cc} - \mu_c \hat{N}_c)/T) \times$$

$$\times Z_e(T, V, \mu_e; \{ \hat{n}_c \}), \quad (3)$$

$$Z_e(T, V, \mu_e; \{ \hat{n}_c \}) =$$

$$= \text{Tr}_e \exp(-(\hat{H}_{ee} + \hat{V}_{ec} - \mu_e \hat{N}_e)/T).$$

Здесь учтено, что оператор кулоновского взаимодействия электронов и ядер в соответствии с (2) имеет вид  $\hat{V}_{ec} = \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 v_{ec}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \hat{n}_e(\mathbf{r}_1) \hat{n}_c(\mathbf{r}_2)$ .

Таким образом, первоначальной задачей при исследовании термодинамического потенциала КС  $\Omega(T, V, \mu_e, \mu_c)$  (1) с использованием адиабатического приближения для подсистемы ядер является вычисление большой статистической суммы  $Z_e(T, V, \mu_e; \{ \hat{n}_c \})$  (3) для электронной подсистемы, находящейся в статическом поле тождественных ядер.

В то же время статистическую сумму  $Z_e(T, V, \mu_e; \{ \hat{n}_c \})$  можно рассматривать так же, как функцию заряда ядра  $z_c$ , формально считая эту величину непрерывной переменной. Действительно, согласно (2), (3):

$$Z_e(z_c) \equiv \text{Tr}_e \exp\left\{-\left(\hat{H}_{ee}^{(*)} - \mu_e \hat{N}_e\right)/T\right\},$$

$$\hat{H}_{ee}^{(*)} = \hat{H}_{ee} + z_c \hat{W},$$

$$\hat{W} = \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 w(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \hat{n}_e(\mathbf{r}_1) \hat{n}_e(\mathbf{r}_2),$$

$$w(r) = -e^2/r.$$

Следовательно,

$$d\Omega_e/dz_c = -TZ_e^{-1}dZ_e/dz_c = \left\langle d\hat{H}_{ee}^{(*)}/dz_c \right\rangle_e = \langle \hat{W} \rangle_e, \quad (4)$$

$$\langle \hat{A} \rangle_e \equiv \text{Tr}_e \left\{ \hat{A} \exp\left(-(\hat{H}_{ee} + z_c \hat{W} - \mu_e \hat{N}_e)/T\right) \right\} / Z_e.$$

Аналогичное рассмотрение для термодинамической системы с гамильтонианом, зависящим от параметра, проведено в [31].

Интегрируя дифференциальное уравнение в (4), находим, включая случай  $z_c = 1$ ,

$$\Omega_e(T, V, \mu_e; \{\hat{n}_e\}, z_c) = \Omega_e^{(0)}(T, V, \mu_e) + \int_0^{z_c} dz \langle \hat{W} \rangle_e,$$

где  $\Omega_e^{(0)}(T, V, \mu_e) \equiv -T \ln Z_e^{(0)}(T, V, \mu_e)$  и  $Z_e^{(0)}(T, V, \mu_e)$  — соответственно термодинамический потенциал и большая статистическая сумма для однородной электронной системы, находящейся в компенсирующем положительном фоне.

Таким образом, для термодинамического потенциала КС в адиабатическом приближении для подсистемы тождественных ядер получается

$$\Omega(T, V, \mu_e, \mu_c) \cong \Omega_e^{(0)}(T, V, \mu_e) + \Omega_c^{(\text{eff})}(T, V, \mu_e, \mu_c),$$

$$\Omega_c^{(\text{eff})}(T, V, \mu_e, \mu_c) \equiv -T \ln Z_c^{(\text{eff})}(T, V, \mu_e, \mu_c; z_c),$$

$$Z_c^{(\text{eff})}(T, V, \mu_e, \mu_c; z_c) =$$

$$= \text{Tr}_c \exp\left(-(\hat{H}_{cc}^{(\text{eff})} - \mu_c \hat{N}_c)/T\right), \quad (5)$$

$$\hat{H}_{cc}^{(\text{eff})} = -\frac{\hbar^2}{2m_c} \int_V d^3 r \hat{\Psi}_c^+(\mathbf{r}) \Delta_r \hat{\Psi}_c(\mathbf{r}) + \hat{V}_{cc}^{(\text{eff})},$$

$$\hat{V}_{cc}^{(\text{eff})} = \hat{V}_{ec} + \int_0^{z_c} dz \langle \hat{W} \rangle_e.$$

В результате при определении термодинамических свойств КС в адиабатическом приближении для тождественных ядер можно рассматривать исходную КС как совокупность двух “независимых” подсистем: однородной электронной жидкости в компенсирующем положительном фоне и подсистемы тождественных ядер, взаимодействующих между собой посредством эффективного потенциала  $\hat{V}_{cc}^{(\text{eff})}$  (5). Этот потенциал включает в себя не только прямое кулоновское взаимодействие между ядрами, но и косвенное взаимодействие через электроны. При этом косвенное взаимодействие между тождественными ядрами полностью определяется средней неоднородной плотностью электронов  $\langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_1) \rangle_e$  в статическом поле тождественных ядер:

$$\langle \hat{W} \rangle_e = \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 w(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_1) \rangle_e \hat{n}_e(\mathbf{r}_2).$$

При квазиклассическом описании подсистемы ядер, которое широко применяется для численных исследований КС, оператор локальной плотности ядер  $\hat{n}_c(\mathbf{r})$  удобней записывать в координатном представлении:  $\hat{n}_c(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_c} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ , где  $\mathbf{R}_i$  —  $i$ -я пространственная переменная в конфигурационном пространстве для подсистемы тождественных ядер.

Таким образом, задача сводится к вычислению термодинамических потенциалов Гиббса однородной электронной жидкости (см. работы [32, 33] и цитируемую в них литературу) и системы тождественных ядер, эффективный потенциал взаимодействия между которыми не является чисто кулоновским.

Следует отметить, что аналогичный результат имеет место в теории жидкометаллической плазмы, где эффективный потенциал взаимодействия между ионами определяется в рамках теории возмущений по слабому псевдопотенциалу электронного взаимодействия, а также в теории разреженных газов [16, 34] (и цитируемая там литература). В этой связи важно подчеркнуть, что представленный выше результат не содержит никаких предположений относительно интенсивности взаимодействия между исходными заряженными частицами. С этой точки зрения полученный результат может быть использован для исследования термодинамических свойств КС в широкой области термодинамических параметров, ограниченной применимостью нерелятивистского приближения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что для определения термодинамических свойств КС электронов и тождественных ядер одного сорта в рамках адиабатического приближения для подсистемы ядер достаточно рассмотреть термодинамику однородной электронной системы и термодинамику системы ядер, которые взаимодействуют между собой с эффективным потенциалом взаимодействия. Этот эффективный потенциал не является парным. При этом косвенное взаимодействие тождественных ядер через электроны полностью определяется неоднородной плотностью электронной подсистемы, для корректного вычисления которой следует применять метод температурных функций Грина, аналогичный используемому для однородных систем [35]. В этой связи необходимо отметить работу [36], в которой квантовая модель среднего атома, широко применяемая в ТФП, была переформулирована с использованием температурных функций Грина.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ebeling W., Kraeft W.D., Kremp D.* Theory of Bound States and Ionization Equilibrium in Plasmas and Solids. Berlin: Akademie, 1976. 260 p.
2. *Kudryavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W.* The Law of Mass Action. Berlin: Springer, 2001. 328 p.
3. *Gryaznov V.K., Josilevskiy I.L., Fortov V.E., Starostin A.N., Roerich V.K., Baturin V.A., Ayukov S.V.* SAHA-S Thermodynamic Model of Solar Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2013. V. 53. № 4–5. P. 392.
4. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Особенности учета атом-атомного и ион-атомного взаимодействия в газах при наличии процессов диссоциации // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 1. С. 4.
5. *Веденов А.А., Ларкин А.И.* Уравнение состояния плазмы // *ЖЭТФ.* 1959. Т. 36. № 4. С. 1133.
6. *Норман Г.Э., Старостин А.Н.* Несостоятельность классического описания невырожденной плотной плазмы // *ТВТ.* 1968. Т. 6. № 3. С. 410.
7. *Норман Г.Э., Старостин А.Н.* Термодинамика сильно неидеальной плазмы // *ТВТ.* 1970. Т. 8. № 2. С. 413.
8. *Kraeft W.D., Ebeling W., Kremp D., Röpke G.* Quantum Statistics of Charged Particle Systems. N.Y.: Plenum Press, 1986. 298 p.
9. *Старостин А.Н., Перух В.К.* Сходящееся уравнение состояния слабонеидеальной плазмы водорода без таинств // *ЖЭТФ.* 2005. Т. 127. № 1. С. 186.
10. *Alastuey A., Ballenegger V., Cornu F., Martin Ph.A.* Exact Results for Thermodynamics of the Hydrogen Plasma: Low-Temperature Expansions Beyond Saha Theory // *J. Stat. Phys.* 2008. V. 130. № 6. P. 1119.
11. *Alastuey A., Ballenegger V.* Pressure of a Partially Ionized Hydrogen Gas: Numerical Results from Exact Low Temperature Expansions // *Contrib. Plasma Phys.* 2010. V. 50. № 1. P. 46.
12. *Omarbakiyeva Y.A., Fortmann C., Ramazanov T.S., Röpke G.* Cluster Virial Expansion for the Equation of State of Partially Ionized Hydrogen Plasma // *Phys. Rev. E.* 2010. V. 82. № 2. 026407.
13. *Bobrov V.B., Trigger S.A., Ebeling W.* Identity of Electrons and Ionization Equilibrium // *EPL (Europhys. Lett.).* 2011. V. 95. № 2. 25001.
14. *Ebeling W., Kraeft W.D., Röpke G.* Bound States in Coulomb Systems – Old Problems and New Solutions // *Contrib. Plasma Phys.* 2012. V. 52. № 1. P. 7.
15. *Alastuey A., Ballenegger V.* Atomic Ionization and Molecular Dissociation in a Hydrogen Gas within the Physical Picture // *Contrib. Plasma Phys.* 2012. V. 52. № 1. P. 95.
16. *Бобров В.Б.* О статистической теории разреженного газа в кулоновской модели вещества. Тождественность частиц и эффективный потенциал взаимодействия исходных атомов // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 2. С. 179.
17. *Бобров В.Б.* Об условиях самосогласования в статистической термодинамике кулоновской системы // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 5. С. 758.
18. *McMahon J.M., Morales M.A., Pierleoni C., Ceperley D.M.* The Properties of Hydrogen and Helium under Extreme Conditions // *Rev. Mod. Phys.* 2012. V. 84. № 4. P. 1607.
19. *Morales M.A., McMahon J.M., Pierleoni C., Ceperley D.M.* Nuclear Quantum Effects and Nonlocal Exchange-Correlation Functionals Applied to Liquid Hydrogen at High Pressure // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. № 6. 065702.
20. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. B.* 1964. V. 136. № 3. P. 864.
21. *Mermin N.D.* Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 137. № 5. P. 1441.
22. *Parr R.G., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1989. 333 p.
23. *Dharma-Wardana M.W.C., Perrot F.* Density-functional Theory of Hydrogen Plasmas // *Phys. Rev. A.* 1982. V. 26. № 4. P. 2096.
24. *Dharma-Wardana M.W.C.* Quantum Corrections and Bound-State Effects in the Energy Relaxation of Hot Dense Hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. № 3. 035002.
25. *Van Leeuwen R.* Density Functional Approach to the Many-Body Problem: Key Concepts and Exact Functionals // *Adv. Quantum Chem.* 2003. V. 43. P. 25.
26. *Kotliar G., Savrasov S.Y., Haule K., Oudovenko V.S., Parcollet O., Marianetti C.A.* Electronic Structure Calculations with Dynamical Mean-field Theory // *Rev. Mod. Phys.* 2006. V. 78. № 3. P. 865.
27. *Bobrov V.B., Trigger S.A.* The Problem of the Universal Density Functional and the Density Matrix Functional Theory // *ЖЭТФ.* 2013. Т. 143. № 4. С. 729.
28. *Бобров В.Б., Триггер С.А.* К теории неоднородного электронного газа // *ЖТФ.* 2018. Т. 88. № 8. С. 1128.
29. *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
30. *Бобров В.Б.* О статистической теории разреженного газа в кулоновской модели вещества. Адиабатическое приближение и исходные атомы // *ТМФ.* 2014. Т. 178. № 3. С. 433.
31. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
32. *Ichimaru S.* Strongly Coupled Plasmas: High-density Classical Plasmas and Degenerate Electron Liquids // *Rev. Mod. Phys.* 1982. V. 54. № 4. P. 1017.
33. *Giuliani G., Vignale G.* Quantum Theory of the Electron Liquid. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. 777 p.
34. *Бобров В.Б.* О свободной энергии жидкометаллической плазмы // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 3. С. 475.
35. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962. 444 с.
36. *Starrett C.E.* A Green's Function Quantum Average Atom Model // *High Energy Density Phys.* 2015. V. 16. P. 18.

УДК 532.13+546.73'27'28

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ СПЛАВОВ $\text{Co}_{81}(\text{V}, \text{Si})_{19}$

© 2022 г. А. Л. Бельтюков\*, Н. В. Олянина, В. И. Ладьянов

ФГБУН “Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН”, Ижевск, Россия

\*E-mail: albeltyukov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 23.06.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Изучены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов  $\text{Co}_{81}\text{V}_x\text{Si}_{19-x}$  ( $x = 0, 3, 7, 10, 13, 17, 19$  ат. %) в режимах нагрева и последующего охлаждения. Температурные зависимости вязкости имеют монотонный характер и хорошо описываются экспоненциальным уравнением Аррениуса. Построены концентрационные зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения для квазибинарной системы  $\text{Co}_{81}\text{V}_{19-x}\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$ . В данной системе при замене атомов кремния атомами бора вязкость расплава изменяется слабо. Изотерма энергии активации вязкого течения близка к линейной функции.

DOI: 10.31857/S0040364422020028

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы  $\text{Co}-\text{V}-\text{Si}$  обладают высокой аморфизирующей способностью и являются основой для получения перспективных аморфных и нанокристаллических магнитомягких материалов [1, 2]. Относительно недавно на основе системы  $\text{Co}-\text{V}-\text{Si}$  получены объемно-аморфные сплавы [3], что может существенно расширить область их применения. Одним из основных способов получения аморфных сплавов является сверхбыстрое охлаждение расплава. Между тем структурное состояние расплава перед закалкой может оказывать существенное влияние на его аморфизирующую способность и эксплуатационные свойства получаемых сплавов. В частности, образование в жидкой фазе атомных микрогруппировок со сложной структурой, нехарактерных для твердого состояния, приводит к повышению аморфизирующей способности расплава при его закалке [4]. При изучении особенностей структурного состояния расплавов и анализе межчастичного взаимодействия в них часто используются косвенные методы, основанные на измерении температурных и концентрационных зависимостей структурно-чувствительных свойств, к которым относится и вязкость [5–7]. Кроме этого, вязкость расплава является важным свойством с точки зрения технологии, в частности, данные по вязкости необходимы при моделировании и разработке процессов получения аморфных сплавов.

Расплавы бинарных систем  $\text{Co}-\text{V}$  и  $\text{Co}-\text{Si}$  характеризуются сильным взаимодействием между атомами разного сорта, о чем свидетельствуют высокие отрицательные интегральные энтальпии сплавообразования [8, 9], существенная компрес-

сия мольных объемов [10, 11], особенности на концентрационных зависимостях структурно-чувствительных свойств [12–14], а также результаты прямых дифракционных исследований структуры [15, 16]. Концентрационные зависимости вязкости расплавов бинарных систем  $\text{Co}-\text{V}$  [17] и  $\text{Co}-\text{Si}$  [18] имеют немонотонный вид с максимальными значениями при содержании бора 36–40% (здесь и далее содержание элементов в сплавах указано в ат. %) [17] и кремния – 30–38% [18]. В данных бинарных системах при содержании кобальта более 50% предполагается образование в расплаве атомных микрогруппировок, близких по составу к соединениям  $\text{Co}_2\text{V}$  и  $\text{Co}_2\text{Si}$ .

Вязкость расплавов тернарной системы  $\text{Co}-\text{V}-\text{Si}$  изучена мало [19, 20], а имеющиеся экспериментальные данные – противоречивы. Авторы работы [19] исследовали температурные зависимости вязкости расплавов  $\text{Co}-\text{V}-\text{Si}$  нескольких составов в процессе сплавления исходных компонентов и зафиксировали аномальное поведение поллитерм. В работе [20] были изучены температурные зависимости вязкости расплавов системы  $\text{Co}-\text{V}-\text{Si}$  с содержанием кобальта 75%. При этом каких-либо особенностей на поллитермах вязкости обнаружено не было.

В настоящей работе проведены исследования вязкости расплавов тернарной системы  $\text{Co}-\text{V}-\text{Si}$  с фиксированным содержанием кобальта – 81%, которое соответствует эвтектической концентрации в бинарной системе  $\text{Co}-\text{V}$  [21]. Получены температурные зависимости вязкости жидких сплавов  $\text{Co}_{81}\text{V}_x\text{Si}_{19-x}$  ( $x = 0, 3, 7, 10, 13, 17, 19$ ) в режимах нагрева и последующего охлаждения и зависимость вязкости расплава от концентрации

при замене атомов бора атомами кремния (квази-бинарная система  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}\text{--Co}_{81}\text{Si}_{19}$ ).

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы для измерения вязкости получались сплавлением лигатур  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  и  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$  в печи вискозиметра в защитной атмосфере гелия. Лигатуры выплавлялись в вакуумной печи сопротивления сплавлением кобальта с бором либо кремнием в корундовом тигле при давлении  $10^{-2}$  Па и температуре  $1550^\circ\text{C}$ . Для выплавки лигатур использовались следующие исходные компоненты: порошок чистого кобальта (массовое содержание кобальта не менее 99.35%), монокристаллический кремний и порошок аморфного бора.

Вязкость определялась методом затухающих крутильных колебаний цилиндрического тигля с расплавом [22] на автоматизированной установке [23] с оптической системой регистрации параметров колебаний. Измерения проводились в защитной атмосфере гелия (объемная доля гелия  $\geq 99.995\%$ ) в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При постановке эксперимента учитывался опыт работы с расплавами бинарных систем  $\text{Co--B}$  [24] и  $\text{Co--Si}$  [25]. Для исключения влияния на получаемые результаты пленочных эффектов и явлений смачивания в эксперименте использовался тигель с крышкой, конструкция которого приведена в [20]. Крышка устанавливается внутрь тигля поверх исследуемого образца. Она может свободно двигаться относительно тигля только вдоль его вертикальной оси, компенсируя изменения объема расплава. При совершении крутильных колебаний крышка движется вместе с тиглем без проскальзываний. В ходе измерений крышка плотно прилегает к верхней границе расплава и выполняет роль второй торцевой поверхности трения. Кроме этого, наличие крышки препятствует образованию мениска на верхней границе расплава [26].

Перед измерениями вязкости образцы подвергались переplаву. Режим переplава заключался в перегреве расплава до  $1680^\circ\text{C}$  и последующем охлаждении до температуры на  $100^\circ\text{C}$  ниже температуры его затвердевания. При обеих температурах производилась изотермическая выдержка в течение 10 мин. Далее образец нагревался выше температуры плавления, и начинался цикл измерений. Данный режим переplава позволяет исключить влияние на результаты измерений вязкости необратимых процессов, обусловленных сплавлением исходных шихтовых материалов и взаимодействием расплава с материалом тигля [25].

Температурные зависимости вязкости измерялись в режиме нагрева от температуры ликвидуса до  $1700^\circ\text{C}$  и при последующем охлаждении до температуры начала его кристаллизации  $t_{\text{Crys}}$  с шагом  $15\text{--}30^\circ\text{C}$ . С целью достижения расплавом

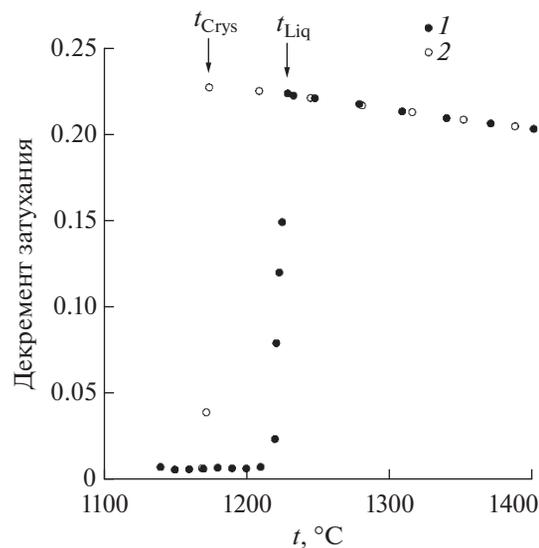
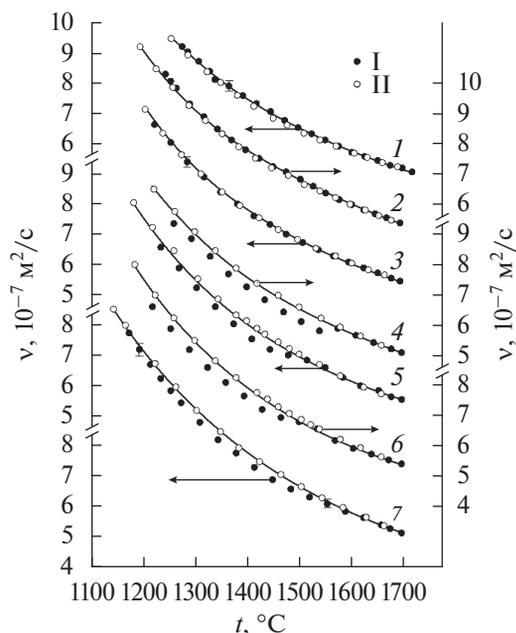


Рис. 1. Температурная зависимость декремента затухания крутильных колебаний тигля с образцом при его плавлении и кристаллизации: 1 — режим нагрева, 2 — охлаждения;  $t_{\text{Liq}}$  — температура окончания плавления сплава.

состояния равновесия перед измерениями при каждой температуре проводились изотермические выдержки не менее 10 мин. Температуры ликвидуса сплавов определялись по диаграмме состояния тернарной системы  $\text{Co--B--Si}$  [27] и контролировались в ходе вискозиметрического эксперимента по температурной зависимости декремента затухания крутильных колебаний тигля с образцом  $\delta$ . Процесс плавления сплава сопровождается резким увеличением декремента затухания — на два порядка (рис. 1). При параметрах подвесной системы вискозиметра, соответствующих по Швидковскому [20] “слабовязкому” приближению ( $\xi = R\sqrt{2\pi/\tau\nu} > 10$ , где  $R$  — радиус образца, м;  $\tau$  — период колебаний подвесной системы с расплавом, с;  $\nu$  — кинематическая вязкость расплава,  $\text{м}^2/\text{с}$ ) и реализованных в настоящей работе, увеличение температуры жидкого сплава сопровождается снижением значений  $\delta$  в связи с уменьшением его вязкости. Нагрев сплава в двухфазной зоне между температурами солидуса и ликвидуса приводит к росту декремента, связанному с увеличением объемной доли жидкой фазы. Температура смены роста значений декремента на монотонное снижение в процессе нагрева (рис. 1) соответствует температуре ликвидуса сплава.

Методики расчета вязкости и погрешности эксперимента подробно изложены в [23, 28]. Необходимые при расчете вязкости значения плотности расплавов вычислялись по данным плотности жидких сплавов  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  [14] и  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$  [11] с учетом линейной зависимости плотности от концен-



**Рис. 2.** Температурные зависимости кинематической вязкости жидких сплавов  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$  (1),  $\text{Co}_{81}\text{B}_3\text{Si}_{16}$  (2),  $\text{Co}_{81}\text{B}_7\text{Si}_{12}$  (3),  $\text{Co}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$  (4);  $\text{Co}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_6$  (5),  $\text{Co}_{81}\text{B}_{17}\text{Si}_2$  (6),  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  (7): I – режим нагрева, II – охлаждения.

трации. Высота расплава в тигле определялась по известным значениям массы образца, плотности расплава и внутреннего радиуса тигля с учетом термического коэффициента расширения материала тигля, равного  $9.0 \times 10^{-6}$  град $^{-1}$  [29]. Общая относительная погрешность определения значений кинематической вязкости не превышает 4% при погрешности единичного эксперимента не более 2%.

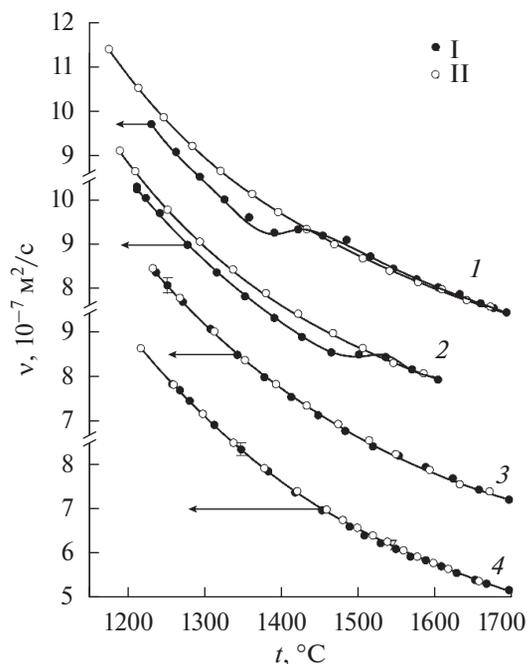
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости кинематической вязкости исследованных расплавов представлены на рис. 2. На графиках приведена погрешность единичного эксперимента, равная 2%. Жидкие сплавы с содержанием бора менее 10% имеют монотонно убывающую зависимость вязкости от температуры без каких-либо особенностей. Политермы их вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают, т.е. гистерезис вязкости отсутствует. Для расплавов с содержанием бора 10% и более в данных условиях эксперимента на температурной зависимости декремента затухания крутильных колебаний тигля с расплавом и, соответственно, вычисленной вязкости в режиме нагрева наблюдается особенность в виде перегиба политермы с положительным гистерезисом значений при последующем охлаждении (рис. 2, кривые 4–7).

Особенности температурных зависимостей свойств металлических расплавов с последующим гистерезисом политерм отмечаются в литературе достаточно часто, например [30, 31]. Обычно эти явления авторы работ связывают с особенностями структурного состояния расплава и его изменениями при нагреве. Между тем экспериментальные данные с аномальным поведением свойств, получаемые разными авторами, зачастую весьма противоречивы. Для одних и тех же объектов наблюдаемые аномалии по данным разных авторов могут отличаться характером (скачки вниз либо вверх, излом, перегиб и др.), величиной изменения свойства, наличием либо отсутствием гистерезиса политерм, или аномалии вообще могут отсутствовать [32]. В связи с этим природа аномального поведения свойств остается дискуссионной и требует отдельного изучения применительно к каждому объекту.

Для выяснения природы особенностей политерм вязкости, приведенных на рис. 2 (кривые 4–7), проведены измерения вязкости жидкого сплава  $\text{Co}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$  с повторением четырех–пяти циклов “нагрев–охлаждение” на одном образце. При циклировании измерения проводились в режиме нагрева от температуры плавления до  $1700^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения до затвердевания образца. Далее образец охлаждался до заданной температуры, выдерживался 20–30 мин, нагревался до температуры плавления, и начинался новый цикл измерений. Первый цикл начинался нагревом образца от комнатной температуры. В последующих циклах минимальная температура, до которой охлаждался образец, варьировалась от комнатной до  $1100^\circ\text{C}$  (25, 700, 850, 1000,  $1100^\circ\text{C}$ ).

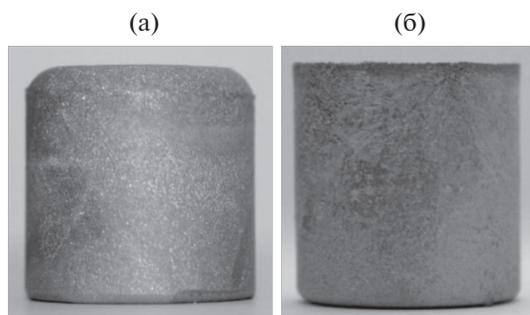
На рис. 3 приведены характерные температурные зависимости вязкости расплава  $\text{Co}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$ , полученные при термоциклировании. Кривые 1–3 рис. 3 получены соответственно в первом, втором и пятом циклах измерений при термоциклировании одного образца с промежуточным охлаждением до комнатной температуры. Кривая 4 рис. 3 получена при втором цикле измерений на данном образце после предварительного охлаждения сплава до  $1000^\circ\text{C}$ . В результате термоциклирования было установлено, что аномалия в виде перегиба температурной зависимости вязкости наблюдается только на политермах, полученных в режиме нагрева образца от комнатной температуры (рис. 3, кривые 1, 2). При повторных циклах измерения в этих же условиях эксперимента аномалия может смещаться в область более высоких температур, а величина эффекта уменьшаться (рис. 3, кривая 2). Политермы вязкости, полученные в циклах измерений после охлаждения образца до температур  $700$ – $1100^\circ\text{C}$ , имеют монотонный характер без каких-либо особенностей (рис. 3, кривая 4). После многократного термоциклирования образца (пя-



**Рис. 3.** Характерные зависимости вязкости жидкого сплава  $\text{Co}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$  от температуры при термоциклировании: 1, 2, 3 — первый, второй и пятый циклы измерений на одном образце с его охлаждением между циклами до комнатной температуры; 4 — цикл измерений после охлаждения до  $1000^\circ\text{C}$  (для данного образца второй цикл измерений); I — режим нагрева, II — охлаждения.

тый цикл измерений) монотонная температурная зависимость вязкости получена и после охлаждения сплава до комнатной температуры (рис. 3, кривая 3). При термоциклировании все политермы вязкости, полученные в режиме охлаждения, имеют монотонный характер и совпадают между собой.

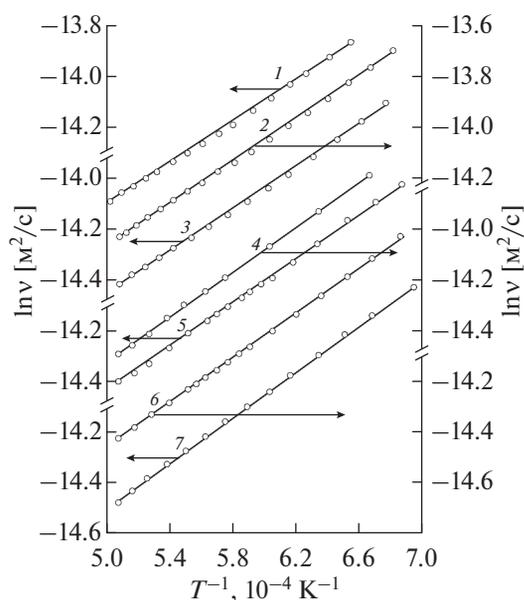
На рис. 4 приведены фотографии слитков сплавов после измерений вязкости с различным максимальным нагревом выше температуры ликвидуса. При получении слитков образец, находящийся



**Рис. 4.** Фотографии слитков, полученных охлаждением расплава от разных температур: (а) — максимальный нагрев расплава до  $1380^\circ\text{C}$ , (б) — до  $1700^\circ\text{C}$ .

ся в тигле с крышкой, нагревался от комнатной температуры до заданной с измерением вязкости выше температуры ликвидуса и далее охлаждался со скоростью  $70\text{--}100$  град/мин. Первый слиток (рис. 4а) получен после нагрева расплава до температуры  $1380^\circ\text{C}$  (ниже температуры перегиба политермы вязкости), второй (рис. 4б) — до  $1700^\circ\text{C}$  (выше температуры перегиба политермы). На слитке, полученном в тигле с крышкой на верхней границе расплава после нагрева до температуры ниже температуры перегиба политермы, видна зона, не контактирующая со стенками тигля и крышки (рис. 4а). По-видимому, при небольшом перегреве выше температуры ликвидуса в результате плохого смачивания расплав не имеет контакта с боковой стенкой вблизи крышки и частично крышкой по ее периметру, образуя мениск в этой зоне. Слиток, полученный из расплава, нагретого выше температуры перегиба политермы вязкости, имеет цилиндрическую форму (рис. 4б), и следовательно, в данном эксперименте вся поверхность образца находилась в контакте со стенками тигля либо крышкой.

Математическая модель, на которой основан метод крутильных колебаний [22], предполагает придание жидкому образцу цилиндрической формы и отсутствие проскальзывания расплава в зоне его контакта со стенками тигля в процессе измерений. Неполный контакт поверхности расплава со стенками тигля приводит к занижению измеряемых значений декремента затухания и вычисляемой вязкости. Увеличение площади контакта будет сопровождаться ростом декремента затухания и вязкости. Следовательно, перегиб политерм вязкости, полученных в режиме нагрева (рис. 3, кривые 1, 2), можно объяснить увеличением площади контакта поверхности расплава со стенками тигля, которое сопровождается изменением формы образца (форма образца меняется с представленной на рис. 4а на изображенную на рис. 4б). При охлаждении расплава, нагретого выше температуры перегиба, контакт расплава с тиглем и крышкой и форма образца сохраняются вплоть до его затвердевания, что и приводит к гистерезису политерм вязкости. Если образец охладить существенно ниже температуры затвердевания, за счет разных коэффициентов теплового расширения материала тигля и сплава, слиток отрывается от стенок тигля (после эксперимента слиток свободно вынимается из тигля). При следующем нагреве в процессе плавления на верхней границе расплава вновь формируется мениск (форма образца соответствует рис. 4а) и на политерме вязкости наблюдается перегиб (рис. 3, кривая 2). При относительно небольшом охлаждении слитка ниже температуры затвердевания (до  $200^\circ\text{C}$ ) и последующем нагреве контакт между поверхностью образца и стенкой тигля сохраняется. В этом случае температурная зависимость вязкости име-



**Рис. 5.** Зависимости логарифма вязкости  $\ln v$  от обратной абсолютной температуры  $T^{-1}$  жидких сплавов  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$  (1),  $\text{Co}_{81}\text{B}_3\text{Si}_{16}$  (2),  $\text{Co}_{81}\text{B}_7\text{Si}_{12}$  (3),  $\text{Co}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$  (4),  $\text{Co}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_6$  (5),  $\text{Co}_{81}\text{B}_{17}\text{Si}_2$  (6),  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  (7), полученные в режиме охлаждения.

ет монотонный характер без особенностей (рис. 3, кривая 3). В подтверждение предлагаемого объяснения наблюдаемых на политермах вязкости особенностей свидетельствует уменьшение перегиба при увеличении веса крышки, наблюдаемое при изучении вязкости расплавов бинарной системы  $\text{Co}-\text{B}$  [24, 33].

Таким образом, можно полагать, что перегиб температурной зависимости вязкости исследованных в данной работе жидких сплавов (рис. 2, кривые 4–7) является методическим эффектом (артефактом) вследствие увеличения площади зоны контакта расплава стенок тигля и крышки. При дальнейшем анализе политерм вязкости данный

эффект не рассматривается и используются температурные зависимости, полученные в режиме охлаждения.

Температурные зависимости кинематической вязкости жидких сплавов в исследованном температурном интервале хорошо описываются экспоненциальным уравнением Аррениуса

$$v = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right),$$

где  $A$  – константа,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $E_v$  – энергия активации вязкого течения расплава. Это подтверждается линейной зависимостью логарифма вязкости  $\ln v$  от обратной абсолютной температуры  $T^{-1}$  (рис. 5). Параметры уравнений  $A$  и  $E_v$ , аппроксимирующих политермы вязкости, приведены в таблице.

По политермам определены значения вязкости расплавов при фиксированных температурах и построены концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов системы  $\text{Co}_{81}(\text{B}, \text{Si})_{19}$  с варьированием содержания кремния и бора (квазибинарная система  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}-\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$ ) (рис. 6). Бинарные расплавы  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  и  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$  при одинаковых температурах имеют близкие значения вязкости. В тернарной системе  $\text{Co}_{81}(\text{B}, \text{Si})_{19}$  при замене атомов кремния атомами бора значения вязкости расплава изменяются слабо. При повышении температуры расплава характер изотерм вязкости не меняется.

Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения расплава в квазибинарной системе  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}-\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$  в пределах погрешности эксперимента описывается линейным уравнением (рис. 7).

Близкие к линейным концентрационные зависимости вязкости ранее были получены для расплавов квазибинарных срезов тернарной системы  $\text{Fe}-\text{B}-\text{Si}$  [34, 35]. Согласно исследованиям структуры [36–38], в расплавах  $\text{Fe}-\text{B}-\text{Si}$  реализуется химически микронеоднородное строение с об-

Параметры аппроксимирующих уравнений ( $A$  и  $E_v$ ) политерм вязкости расплавов

Состав, ат. %	Температурный интервал, °C	$A$ , $10^{-8}$ м <sup>2</sup> /с	$E_v$ , кДж/моль
$\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$	1255–1700	6.41	34.172
$\text{Co}_{81}\text{B}_3\text{Si}_{16}$	1210–1700	6.41	34.792
$\text{Co}_{81}\text{B}_7\text{Si}_{12}$	1215–1700	6.69	34.270
$\text{Co}_{81}\text{B}_{10}\text{Si}_9$	1240–1700	6.96	33.507
$\text{Co}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_6$	1230–1700	6.05	36.189
$\text{Co}_{81}\text{B}_{17}\text{Si}_2$	1210–1700	5.65	36.925
$\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$	1135–1700	5.29	37.407

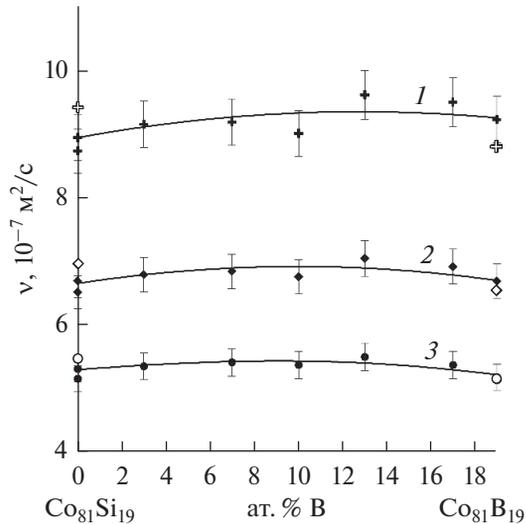


Рис. 6. Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов системы  $\text{Co}_{81}\text{B}_x\text{Si}_{(19-x)}$  при температурах 1300 (1), 1500 (2) и 1700°C (3); светлые символы – данные для расплавов  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  [17] и  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$  [18].

разованием атомных микрогруппировок с ближним упорядочением, характерным для расплавов бинарных систем Fe–B и Fe–Si. При этом в работе [37] отмечается сильное химическое взаимодействие в парах атомов Fe–B и Fe–Si и тенденция к взаимному отталкиванию между атомами Si и B.

По аналогии с системой Fe–B–Si в расплавах системы  $\text{Co}_{81}(\text{B}, \text{Si})_{19}$ , по-видимому, сохраняются прочные межатомные связи в парах атомов Co–Si и Co–B, между атомами бора и кремния связи не

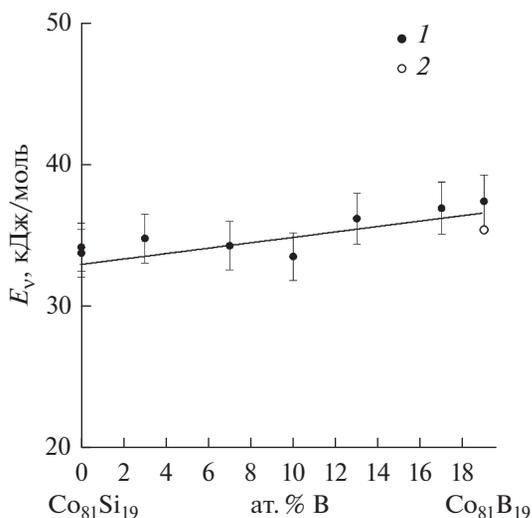


Рис. 7. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения  $E_v$ : 1 – расплавов системы  $\text{Co}_{81}\text{B}_x\text{Si}_{(19-x)}$ , 2 –  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  [17].

образуются. Учитывая микронеоднородное строение расплавов бинарных систем Co–B [15] и Co–Si [16], можно полагать, что в расплавах тернарной системы  $\text{Co}_{81}(\text{B}, \text{Si})_{19}$  реализуется химически микронеоднородная структура, составляющими которой являются атомные микрогруппировки с ближним упорядочением, характерным для сплавов бинарных систем Co–Si и Co–B с содержанием легирующего элемента около 19%. Изменение концентраций бора и кремния при фиксированном содержании кобальта сопровождается изменением объемной доли микрогруппировок каждого типа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены новые экспериментальные данные по вязкости расплавов  $\text{Co}_{81}\text{B}_x\text{Si}_{19-x}$  ( $x = 0, 3, 7, 10, 13, 17, 19$ ) в температурном интервале от ликвидуса до 1700°C. Температурные зависимости вязкости имеют монотонный характер и описываются экспоненциальным уравнением Аррениуса.

По температурным зависимостям определены значения вязкости при фиксированных температурах и энергии активации вязкого течения расплавов и построены их концентрационные зависимости для квазибинарного среза  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$ – $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$ . Бинарные расплавы  $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  и  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$  при одинаковых температурах имеют близкие значения вязкости. В системе  $\text{Co}_{81}(\text{B}, \text{Si})_{19}$  при замене атомов кремния атомами бора значения вязкости расплава изменяются слабо. С повышением температуры расплава вид изотерм вязкости не изменяется. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения расплава квазибинарной системы  $\text{Co}_{81}\text{Si}_{19}$ – $\text{Co}_{81}\text{B}_{19}$  близка к линейной функции. Слабая зависимость вязкости и энергии активации вязкого течения от концентрации объясняется тем, что в тернарных расплавах  $\text{Co}_{81}(\text{B}, \text{Si})_{19}$  сохраняются прочные межатомные связи в парах атомов Co–Si и Co–B, между атомами бора и кремния связи не образуются. По-видимому, в расплавах  $\text{Co}_{81}(\text{B}, \text{Si})_{19}$  реализуется химически микронеоднородная структура, составляющими которой являются атомные микрогруппировки с ближним упорядочением, характерным для сплавов бинарных систем Co–Si и Co–B с содержанием легирующего элемента около 19%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bormio-Nunes C., Nunes C.A., Coelho A.A., Sodero Toledo Faria M.I., Suzuki P.A., Coelho G.C. Magnetization Studies of Binary and Ternary Co-rich Phases of the Co–Si–B System // J. Alloys Compd. 2010. V. 508. № 1. P. 5.
2. Yarmoshchuk Y.I., Nakonechna O.I., Semenko M.P., Zakharenko M.I. Magnetic and Transport Properties of

- Co–Si–B Metallic Glasses with Complex Dopants // *J. Magn. Mater.* 2014. V. 367. P. 15.
3. *Zhu C.L., Wang Q., Wang Y.M., Qiang J.B., Dong C.* Co–B–Si–Ta Bulk Metallic Glasses Designed Using Cluster Line and Alloying // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 504. Suppl. 1. P. S34.
  4. *Sterkhova I.V., Lad'yanov V.I., Kamaeva L.V., Umnova N.V., Umnov P.P.* On the Tendency of the Co-, Ni-, and Fe-Based Melts to the Bulk Amorphization // *Metall. Mater. Trans. A.* 2016. V. 47. № 11. P. 5487.
  5. *Mudry S., Korolyshyn A., Vus V., Yakymovych A.* Viscosity and Structure of Liquid Cu–In Alloys // *J. Mol. Liq.* 2013. V. 179. P. 94.
  6. *Стерхова И.В., Камаева Л.В., Ладьянов В.И.* Исследование вязкости расплавов Fe–Cr в области от 2 до 40 ат. % хрома // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 6. С. 836.
  7. *Константинова Н.Ю., Попель П.С., Ягодин Д.А.* Кинематическая вязкость жидких сплавов медь–алюминий // *ТВТ.* 2009. Т. 47. № 3. С. 354.
  8. *Witusiewicz V.T.* Thermodynamic Properties of Liquid Alloys of 3d Transition Metals with Metalloids (Silicon, Carbon, and Boron) // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 203. P. 103.
  9. *Zhang L., Du Y., Xu H., Pan Z.* Experimental Investigation and Thermodynamic Description of the Co–Si System // *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2006. V. 30. № 4. P. 470.
  10. *Novakovic R., Giuranno D., Caccia M., Amore S., Nowak R., Sobczak N., Narciso J., Ricci E.* Thermodynamic, Surface, and Structural Properties of Liquid Co–Si Alloys // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 221. P. 346.
  11. *Гельд П.В., Гертман Ю.М.* Плотности жидких сплавов кремния с кобальтом и никелем // *ФММ.* 1961. Т. 12. № 1. С. 47.
  12. *Ishida K., Ohno S., Okada T.* Magnetic Properties of Liquid 3d Transition Metal–Si Alloys // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. № 32–40. P. 3089.
  13. *Баум Б.А., Тягунов Г.В.* Электросопротивление сплавов кобальта с кремнием // *Изв. вузов. Физика.* 1969. № 7. С. 151.
  14. *Штернер С.Р., Довгопол С.П.* Плотность, электро-сопротивление и ближний порядок расплавов Co–B и Ni–B // *Укр. физ. журн.* 1983. Т. 28. № 6. С. 858.
  15. *Мудрый С.И.* Структура расплавов системы Co–B // *Неорг. материалы.* 1998. Т. 34. № 1. С. 43.
  16. *Казмиров В.П., Роик А.С., Сокольский В.Э.* Особенности структуры расплавов Co–Si, Co–Ge, Co–Sn // *Расплавы.* 2008. № 1. С. 13.
  17. *Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И.* Вязкость расплавов системы Co–B // *Расплавы.* 2016. № 2. С. 165.
  18. *Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И.* Температурные и концентрационные зависимости вязкости расплавов Co–Si // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 1. С. 47.
  19. *Конашков В.В., Цепелев В.С., Тягунов Г.В., Баум Б.А., Шмакова К.Ю., Барышев Е.Е.* Вязкость аморфизирующихся расплавов на основе кобальта // *Расплавы.* 2004. № 5. С. 78.
  20. *Belyukov A., Olyanina N., Ladiyanov V.* The Viscosity of Liquid Co–Si–B Alloys // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 281. P. 204.
  21. *Okamoto H.* B–Co (Boron–Cobalt) // *J. Phase Equilib.* 2003. V. 24. № 4. P. 376.
  22. *Швидковский Е.Г.* Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: ГИТТЛ, 1955. 208 с.
  23. *Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И.* Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов // *ПТЭ.* 2008. № 2. С. 155.
  24. *Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И.* Особенности измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний // *Расплавы.* 2016. № 2. С. 176.
  25. *Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И.* Особенности измерения вязкости жидких сплавов Co–Si // *Расплавы.* 2017. № 6. С. 470.
  26. *Nunes V.M.B., Lourenco M.J.V., Santos F.J.V., Nieto de Castro C.A.* The Meniscus Effect in Viscosity Determinations by the Oscillating-cup Method // *High Temp.–High Press.* 2003–2004. V. 35–36. № 1. P. 75.
  27. *Omori S., Hashimoto Ya.* Partial Phase Diagram of the Ternary System Co–B–Si in the Co-rich Region // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1977. V. 18. № 4. P. 347.
  28. *Bel'tyukov A.L., Menshikova S.G., Lad'yanov V.I.* The Viscosity of Binary Al–Fe Melts in the Al-rich Area // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 410. P. 1.
  29. *Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю.* Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы). Л.: Энергия, 1973. 336 с.
  30. *Попель П.С., Сидоров В.Е., Бродова И.Г., Кальво-Дальборг М., Дальборг У.* Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства кристаллических слитков или отливок // *Расплавы.* 2020. № 1. С. 3.
  31. *He Y., Li J., Li L., Wang J., Yildiz E., Beaunon E.* Composition Dependent Characteristic Transition Temperatures of Co–B Melts // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 522. P. 119583.
  32. *Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И.* Особенности политерм вязкости расплавов Fe–B // *ЖФХ.* 2017. Т. 91. № 10. С. 1706.
  33. *Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И.* О вязкости жидких сплавов кобальта с бором и кремнием // *Хим. физика и мезоскопия.* 2019. Т. 21. № 1. С. 55.
  34. *Bel'tyukov A.L., Lad'yanov V.I., Shishmarin A.I., Menshikova S.G.* Viscosity of Liquid Amorphizing Alloy of Iron with Boron and Silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. V. 401. P. 245.
  35. *Бельтюков А.Л., Шишмарин А.И., Ладьянов В.И.* Вязкость расплавов  $Fe_{90}B_xSi_{(10-x)}$  // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 2. С. 315.
  36. *Слуховский О.И., Христенко Т.М., Лепеева Ю.В., Маслов В.В., Носенко В.К., Ильинский А.Г., Шпак А.П.* Атомное строение сплавов системы Fe–Si–B в жидком состоянии // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2008. Т. 30. № 7. С. 971.
  37. *Qin J.Y., Gu T.K., Yang L., Bian X.F.* Study on the Structural Relationship between the Liquid and Amorphous  $Fe_{78}Si_9B_{13}$  Alloys by *ab initio* Molecular Dynamics Simulation // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. № 20. 201909.
  38. *Dong B.S., Zhou S.X., Qin J.Y., Pan S.P., Li Z.B.* The Influence of Clusters in the Melt of  $Fe_{80}Si_{10}B_{10}$  Alloy on the Subsequent Glass-formation // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2013. V. 23. № 2. P. 216.

УДК 536.71

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА. СВОЙСТВА В ОБЛАСТИ ПЛОТНОГО ГАЗА И ЖИДКОСТИ

© 2022 г. В. В. Малышев\*

*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Курчатовский комплекс физико-химических технологий, Москва, Россия**\*E-mail: Malyshev\_VV@nrcki.ru*

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 07.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Представлены обновленные результаты экспериментальных исследований теплофизических свойств гексафторида урана ( $\text{UF}_6$ ), полученные переработкой данных автора с использованием программы “Origin-8”. Уточнены значения параметров состояния  $\text{UF}_6$  в области равновесия пара с жидкой фазой, получены обновленные данные для теплоты парообразования. Разработана физико-математическая методика определения критической температуры по экспериментальным данным на пограничной кривой (бинодали), позволившая уточнить критические параметры  $\text{UF}_6$ :  $T_c = 504.6 \pm 0.5$  К,  $\rho_c = 1.385 \pm 0.0015$  г/см<sup>3</sup>,  $P_c = 45.5 \pm 0.3$  бар. По  $P$ – $V$ – $T$ -данным построены два вириальных уравнения состояния для плотного и сильно сжатого газа  $\text{UF}_6$ . Одно из них описывает экспериментальные данные для плотного газа во всем исследованном интервале параметров состояния со среднеквадратичным отклонением  $MSD$  0.47 бар и 0.56%. Второе уравнение обеспечивает определение давления  $\text{UF}_6$  с  $MSD = 0.16$  бар и 0.36% во всей докритической области. Уточнены данные для второго вириального коэффициента  $\text{UF}_6$  в диапазоне температур 310–592 К. Впервые представлено уравнение состояния для жидкого  $\text{UF}_6$ , которое описывает экспериментальные данные с  $MSD$  менее 7 бар и 6% в интервале температур 453–493 К, плотности от значений  $\rho_l$  на границе фаз до значений 2.9–3.1 г/см<sup>3</sup> и давлений до 200–240 бар. Приведено описание экспериментального оборудования высокого давления, методики проведения исследований и определения параметров состояния  $\text{UF}_6$ .

DOI: 10.31857/S0040364422030139

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее, в работе [1] представлены результаты исследований теплофизических свойств гексафторида урана ( $\text{UF}_6$ ) в области разреженного газа, дано описание экспериментального оборудования низкого давления, описана методика очистки продукта и подготовки его к исследованиям. В данной работе дано описание экспериментального оборудования высокого давления, представлены обновленные результаты исследований  $\text{UF}_6$  в области плотного газа и жидкости, в области насыщенного пара и равновесной с ним жидкости, приведены аналитические выражения уравнений состояния плотного и сильно сжатого газа и жидкого  $\text{UF}_6$ . В исследованиях использовался гексафторид урана с естественным содержанием изотопов урана, молекулярная масса которого равна 352.04 г/моль. Чистота продукта, прошедшего все стадии вакуумной дистилляции, по результатам масс-спектрометрического анализа была не хуже 99.98 об. %. Исходные результаты исследований в полном объеме имеются в работе [2] и представлены также в [3, 4].

### 1. СХЕМА УСТАНОВКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Схема установки изображена на рис. 1. Основным узлом установки являлся пьезометр высокого давления 3, представляющий собой цилиндр из монель-металла с внутренней сферической полостью. Емкость пьезометра определялась многократным взвешиванием химически чистого четыреххлористого углерода и оказалась равной при температуре 294 К  $64.05 \pm 0.02$  см<sup>3</sup> (0.03%). При вычислениях объема пьезометра при повышенных температурах коэффициент теплового расширения монель-металла принят равным  $45 \times 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Пьезометр снабжен запорным вентилем 15, корпус которого соединен с блоком напуска, состоящим из вентилях 17, 18 и 19, и мембранным нуль-индикатором давления 14. Через блок напуска осуществлялось вакуумирование пьезометра и его заполнение исследуемым веществом. Методика подготовки продукта и его отбора в пикнометр 22 описана в работе [1]. В целях снижения коррозионных потерь гексафторида урана внутренние поверхности пьезометра и блока напуска предвари-

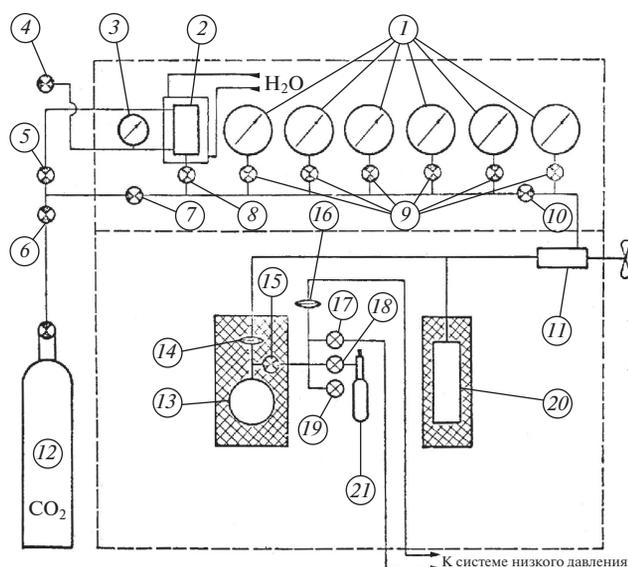


Рис. 1. Схема установки высокого давления.

тельно пассивировались фтором при давлении до 2 бар и температуре до 550 К (пьезометр) и 360 К (блок напуска).

**1.1. Давление  $UF_6$ .** В пьезометре давление измерялось компенсационным методом посредством мембранного нуля-индикатора давления 14, конструкция и принцип действия которого описаны в работе [5]. Чувствительным элементом нуля-индикатора является плоская мембрана из монель-металла диаметром 22 мм и толщиной 100 мкм. Герметичное уплотнение разборного мембранного узла обеспечивалось применением отожженной медной прокладки специальной формы. Чувствительность нуля-индикатора, центр мембраны которого фиксировался подвижным электроконтактным щупом, оценена не хуже 0.01 бар.

Противодавление, создаваемое диоксидом углерода, до величины 55–60 бар регулировалось вручную непосредственно с помощью баллона с  $CO_2$  12, а при высоких давлениях – автоматически с помощью следящей электрической схемы. Увеличение противодавления при касании щупа мембраны достигалось нагревом жидкого  $CO_2$  в сосудах 2 (при давлении до 100 бар) и 20 (при более высоких давлениях). Уменьшение противодавления при отжиме мембраны от щупа происходило за счет охлаждения сосудов сжатым воздухом. Электрическая схема позволяла автоматически следить за давлением  $UF_6$  в пьезометре, не допуская больших перепадов давления на мембране. Точное измерение величины противодавления производилось при отключении электрической схемы посредством ручного регулятора 11, которым можно было изменять его значение в небольших пределах.

Измерение противодавления производилось образцовыми манометрами 1 с пределами измерения от 10 до 250 кг/см<sup>2</sup>. Шкалы всех манометров проградуированы по показаниям образцовых поршневых манометров, вследствие чего погрешность при измерении противодавления не превышала 0.2%. При определении истинного значения давления  $UF_6$  в пьезометре учитывалась величина атмосферного давления, а также делалась поправка на гидростатическое давление столба сжатого жидкого  $CO_2$  над мембраной высотой 0.7 м.

**1.2. Измерение температуры.** Пьезометр заключен в электронагреватель, состоящий из двух медных коаксиальных цилиндров, в вертикальных пазах которых расположена нихромовая нить в изоляции из фарфоровой трубки. В кольцевом зазоре между пьезометром и внутренним нагревателем установлен платиновый термометр сопротивления, который являлся одним из плеч моста постоянного тока и одновременно измерителем температуры нагрева пьезометра. За датчиком требуемой температуры нагрева пьезометра стояло переменное сопротивление второго плеча моста. Сигнал разбаланса с моста поступал на вход электронного терморегулятора, исполнительным элементом которого был внутренний нагреватель. Внешний нагреватель обеспечивал разогрев пьезометра до температуры несколько ниже заданной. Окончательный нагрев до заданной температуры достигался уже внутренним нагревателем. Благодаря такой двухстадийной системе нагрева температура пьезометра плавно подводилась к заданному значению, и обеспечивалось ее постоянство в течение достаточно длительного времени.

Для создания равномерного температурного поля в пьезометре на все выступающие от него части, выходящие во внешнее пространство, установлены дополнительные нагреватели. Изотермичность пьезометра контролировалась четырьмя хромель-копелевыми термопарами, установленными на его внешней поверхности. Электронагреватель заключен в стальной толстостенный цилиндрический кожух. В целях дополнительной теплоизоляции пьезометра кольцевой зазор между электронагревателем и кожухом заполнен асбестовой крошкой. Суммарная погрешность в измерении температуры пьезометра оценена в 0.2 К, что составляет в среднем ~0.17%.

**1.3. Определение плотности.** Загрузка продукта в пьезометр, как правило, производилась в накопительном режиме. Режим однократных загрузок продукта применялся только при исследованиях первых пяти изохор. Экспериментально установлено, что коррозионные потери здесь в среднем составили 0.006–0.007 г на каждую загрузку. С учетом ошибки в измерении объема пьезометра (0.03%) погрешность плотности на первой изохоре ока-

залась равной 0.13%, а на пятой она снизилась до 0.05%.

При исследованиях на остальных изохорах (с шестой по 34-ю) загрузка продукта производилась в накопительном режиме. В этом случае количество продукта в пьезометре состояло из суммы отдельных загрузок  $m_i$ , равных по весу  $\sim 6.4$  г, что соответствовало изменению плотности в пьезометре  $0.1$  г/см<sup>3</sup>. Суммарная загрузка продукта в пьезометре по окончании исследований составила  $M'_{\text{sum}} = \sum_6^{34} m_i$ . По окончании работы вещество извлекалось из пьезометра и его количество  $M''_{\text{sum}}$  также определялось взвешиванием. Итоговое количество коррозионных потерь определялось как разница весов между загруженным и извлеченным продуктом и составляло  $\Delta M_{\text{sum}} = M'_{\text{sum}} - M''_{\text{sum}}$ . Суммарные потери должны быть равномерно распределены по всем 29 однократным загрузкам, т.е. на однократную загрузку или на отдельную изохору величина коррозионных потерь должна составлять  $\delta m_{\text{cor}} = \Delta M_{\text{sum}}/29$ . По результатам взвешивания пикнометра установлено, что величина  $\delta m_{\text{cor}}$  оказалась равной 0.015 г. Погрешность в определении плотности возрастала с количеством загрузок. На шестой изохоре с учетом ошибки в измерении объема пьезометра погрешность оценивается в 0.07%, а на последней 34-й изохоре она увеличилась до 0.2%. Подводя итог изложенному, можно констатировать, что суммарная погрешность в величине плотности не превышала 0.13% при плотностях UF<sub>6</sub> в интервале 0.1–1.5 г/см<sup>3</sup>, повышаясь до 0.2% при значении 3.4 г/см<sup>3</sup>.

**1.4. Методика проведения исследований и обработки экспериментальных данных.** В процессе нагрева пьезометра исследовались изохорические зависимости давления газообразного UF<sub>6</sub> и давления насыщенных паров от температуры. На всех изохорах в области газа пьезометр поддерживался в заданном тепловом режиме с колебаниями не более  $\pm 0.05$  К в течение 20–30 мин. Время выдержки пьезометра в двухфазной области и в области жидкости в каждом тепловом режиме составляло 30–45 мин. Критериями термического равновесия были постоянство давления исследуемого вещества и постоянство показаний термометра во времени. Всего исследовано 34 изохоры в интервале изменения плотности UF<sub>6</sub> от 0.1 до 3.42 г/см<sup>3</sup>.

Чувствительный терморегулятор и двухстадийная система нагрева пьезометра не только сокращали общее время нагрева пьезометра, но и позволяли проводить исследования на всех изохорах при одних и тех же значениях температуры, задаваемых с интервалом  $\sim 10$  К в области газа и  $\sim 5$  К в области критической точки и жидкости. Последнее обстоятельство весьма существенно, так как при этом значительно упрощается обра-

ботка экспериментальных данных  $P$ – $V$ – $T$  и построение уравнения состояния UF<sub>6</sub>, а также повышается точность определения второго вириального коэффициента.

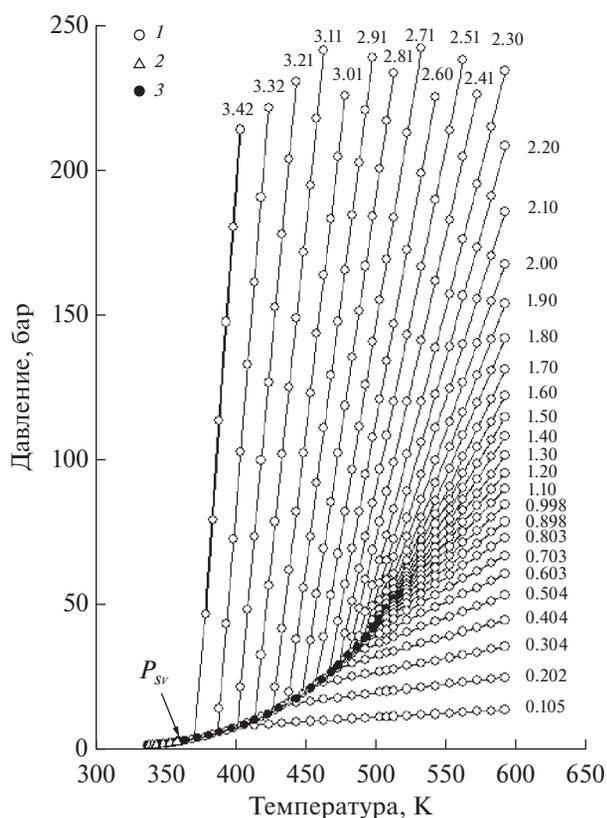
Обработка экспериментальных данных, построение графических зависимостей, а также определение параметров аппроксимирующих выражений, осуществлялось с использованием алгоритмов графо-аналитической программы “Origin 8”. При аппроксимации экспериментальных данных параметры наилучшего соответствия выбранной регрессионной модели оценивались по методу наименьших квадратов. В большинстве случаев для регрессионных моделей применялись полиномы различных порядков. Качество аппроксимирующих выражений оценивалось по величине среднеквадратичной ошибки  $MSE$ , степень приближения вычисленных по выбранной модели значений параметров состояния к экспериментальным данным по величине среднеквадратичного отклонения  $MSD$ , а ошибка определения какой-либо отдельной величины (например, коэффициентов в полиномиальном выражении) по величине среднеквадратичного или стандартного отклонения  $SD$ . Принцип вычисления указанных ошибок во многом схож и отличия заключаются лишь в некоторых деталях. Формулы, по которым рассчитывались указанные погрешности измерений, приведены в [1]. Необходимо отметить, что величины  $MSE$ ,  $MSD$  и  $SD$  являются не безразмерными, а имеют те же размерности, что и анализируемые параметры. Как будет показано в дальнейшем, выполненный в работе анализ ошибок во многом определил не только виды конкретных уравнений и выражений, но и позволил корректно оценить численные значения параметров состояния UF<sub>6</sub>.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ UF<sub>6</sub> В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ЖИДКОСТЬ–НАСЫЩЕННЫЙ ПАР

### 2.1. Давление насыщенного пара и изохоры UF<sub>6</sub>.

Давление насыщенного пара  $P_{sv}$  экспериментально исследовано в диапазоне температур 364–502.9 К и давления от 3.33 до 44.75 бар. Экспериментальные данные представлены вместе с данными [6, 7] на рис. 2. Результаты измерений [8] заметно отличаются от остальных данных и не учитываются в дальнейшем. Все данные для  $P_{sv}$  (общее число точек 82) аппроксимированы в температурном диапазоне от тройной до критической точки уравнением, которое в десятичных логарифмах имеет следующий вид:

$$\log P_{sv} = 5.1435 - 1603.313/T - 6.11 \times 10^{-4} T \quad (1)$$



**Рис. 2.** Давление насыщенного пара  $P_{sv}$ : 1 – данные настоящей работы, 2 – [6], 3 – [7]; кривые с числами – изохоры  $UF_6$ , числа – усредненные значения плотности  $UF_6$  в  $г/см^3$ .

и обеспечивает приближение к экспериментальным данным по давлению  $UF_6$  со среднеквадратичным отклонением  $MSD = 0.096$  бар и  $0.65\%$ .

На рис. 2 показаны 34 изохоры  $UF_6$  в диапазоне плотности от  $0.105$  до  $3.42$   $г/см^3$ , давления от 9 до 242 бар и температуры от 379 до 592 К. Цифры на графике показывают усредненные значения плотности газа в  $г/см^3$ . Графо-математической экстраполяцией изохор к зависимости давления насыщенного пара (1) уточнены значения равновесной температуры на границе фаз  $UF_6$ . В результате у большинства точек изменились значения

равновесной температуры на пограничной линии на величину от  $0.1$  до  $0.9$  К по сравнению с прежними данными [4]. Обновленные данные для плотности пара  $\rho_v$  и жидкости  $\rho_l$  на границе фаз  $UF_6$  в зависимости от температуры представлены в табл. 1.

## 2.2. Определение критических параметров $UF_6$ .

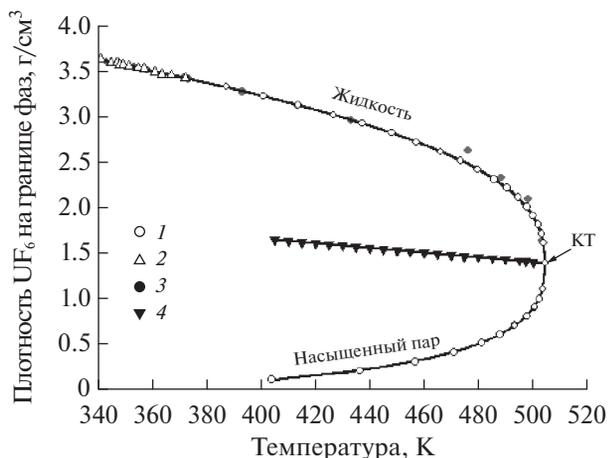
Обновленные данные для плотности насыщенного пара  $\rho_v$  и жидкости  $\rho_l$  на границе двух фаз  $UF_6$  показаны на рис. 3 в зависимости от температуры в координатах  $\rho-T$ . Данные для плотности пара (число экспериментальных точек – 11) получены только в данной работе, а для плотности жидкого  $UF_6$  получены несколькими авторами. Настоящие данные довольно хорошо согласуются в области температур  $372-503$  К (за исключением отдельных точек) с данными [9]. В интервале температур  $338-372$  К данные [8] и [9] и хорошо согласуются друг с другом. Результаты, полученные в [10] в области температур  $344-365$  К, заметно отличаются от данных [8, 9], они не показаны на графике и не учитывались при дальнейших расчетах. Вся последующая обработка экспериментальных данных для плотности жидкости проводилась по всем отмеченным точкам, общее число которых составило 40.

Для вычисления критической температуры и плотности, а также теплоты парообразования требуются данные по ортобарическим плотностям  $UF_6$ . Для их получения плотности пара и жидкости были аппроксимированы полиномами второго–четвертого порядка с аргументом в виде композиции  $X = (T_k - T)^m$ , где  $T_k$  и  $m$  – постоянные числа, которые в общем случае неизвестны. В результате найдены полиномиальные зависимости, которые обеспечивают приближение к экспериментальным данным с наименьшей  $MSE \approx (5.5-6.3) \times 10^{-3}$   $г/см^3$ . Полученные выражения далее используются для определения ортобарических плотностей пара и жидкости  $UF_6$  для 22 значений температуры в интервале от 405 до 502.6 К, разбитом на примерно равные отрезки по 4–5 К.

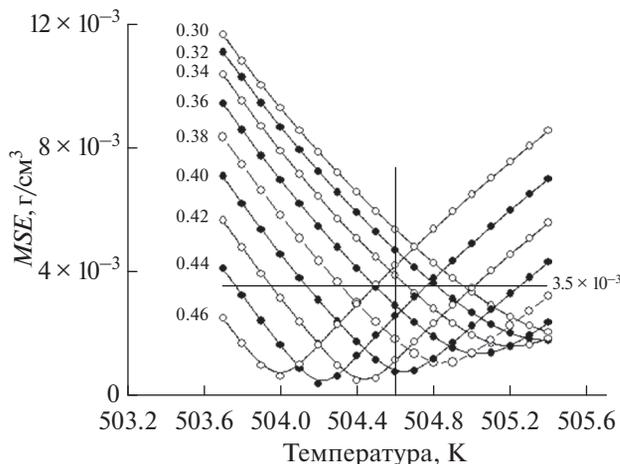
Из трех критических параметров определение критической температуры является наиболее сложной и трудоемкой. Для ее нахождения разработана физико-математическая методика на основе программы “Origin 8” с использованием ортоба-

**Таблица 1.** Плотность пара  $\rho_v$  и жидкости  $\rho_l$  на границе фаз (бинодали)  $UF_6$  в  $г/см^3$

$T, K$	404.0	436.5	456.8	470.9	483.2	487.8	493.2	497.7	500.6	502.3	503.7
$\rho_v$	0.1054	0.2029	0.3047	0.4053	0.5054	0.605	0.704	0.805	0.898	1.0	1.101
$T, K$	372.7	387.3	401.0	413.6	426.7	437.3	448.0	457.2	466.0	473.3	479.7
$\rho_l$	3.419	3.317	3.217	3.117	3.01	2.914	2.815	2.71	2.608	2.511	2.411
$T, K$	485.7	490.4	494.5	497.7	500.0	501.8		503.2		503.9	
$\rho_l$	2.303	2.208	2.106	2.005	1.905	1.807		1.702		1.605	



**Рис. 3.** Зависимости от температуры плотности насыщенного пара и равновесной с ним жидкости  $UF_6$ : 1 – данные настоящей работы, 2 – [8], 3 – [9]; 4 – прямолинейный диаметр, КТ – критическая точка.



**Рис. 4.** Среднеквадратичная ошибка  $MSE$  полиномов (2), аппроксимирующих разность ортобарических плотностей  $UF_6$ , в зависимости от температуры; числа – значения  $m$  аргумента  $X$  уравнения (2).

рических плотностей пара и жидкости  $UF_6$ . Суть данной методики, представляющей собой видоизмененную модель, которая использовалась в работах [2, 4, 11], состоит в следующем. Если определить разность ортобарических плотностей  $\Delta\rho' = \rho'_l - \rho'_v$ , то из вычисленных величин должна образоваться последовательность точек, находящихся на кривой, заканчивающейся однозначно в критической температуре.

Для аппроксимации функции  $\Delta\rho'(T)$  применены полиномы второго порядка вида

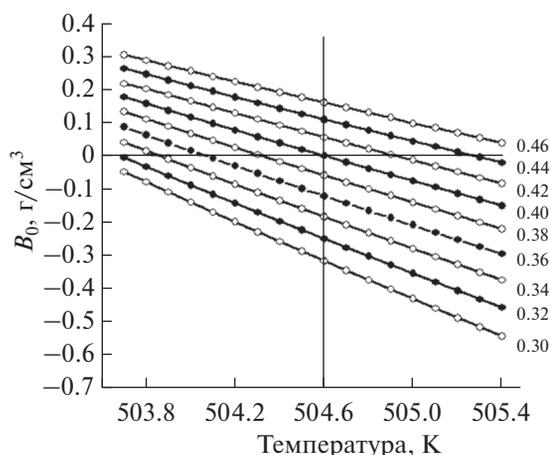
$$\Delta\rho' = B_0 + B_1X + B_2X^2. \quad (2)$$

Цель исследований – найти такой полином, который имел бы наименьшую среднеквадратичную ошибку аппроксимации  $MSE$ , а свободный член  $B_0$  был равен или наиболее близок к нулю. Только в таком случае параметр  $T_k$  приобретает физический смысл критической температуры  $T_c$ .

Для исследований выбран интервал температур от 503.7 до 505.4 К с шагом 0.1 К, а для параметра  $m$  диапазон от 0.30 до 0.46 с шагом 0.02. Всего исследовано 162 полинома вида (2) и для каждого из них определены значения  $MSE$  и  $B_0$ . По результатам проведенных исследований построены графические зависимости  $MSE(T)$  и  $B_0(T)$ , которые отображены на рис. 4 и 5. Все функции  $MSE(T)$  имеют отчетливые минимумы, а их наименьшие значения на уровне  $(5-10) \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup> наблюдаются в интервале  $m = 0.38-0.46$  (рис. 4). Параметр  $B_0$  проходит через нулевое значение в выбранном интервале температур при  $m = 0.34-0.44$  (рис. 5). Оба графика наглядно демонстрируют, что единственным вариантом, когда одновременно наблюдаются минимум  $MSE$  и наиболее близкое к

нулю значение параметра  $B_0 = -0.00167$  г/см<sup>3</sup>, является случай при  $m = 0.40$  и температуре 504.6 К. Представляется, что это значение температуры и должно соответствовать искомой величине критической температуры  $T_c$ . Для оценки погрешности ее определения на рис 4 проведена горизонтальная линия на уровне  $3.5 \times 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>, в 5 раз превышающего минимальную  $MSE$ . При таких условиях границы изменения критической температуры  $UF_6$  оказываются в пределах от 504.1 до 505.2 К, а ее величина  $T_c = 504.6 \pm 0.5$  К, что практически совпадает с прежними данными (504.5 К) [4].

Теперь, зная значение критической температуры, можно написать окончательные аналитиче-



**Рис. 5.** Зависимости от температуры свободного члена  $B_0$  полиномов (2), аппроксимирующих разность ортобарических плотностей  $UF_6$ ; числа – значения  $m$  аргумента  $X$  уравнения (2).

**Таблица 2.** Критические параметры UF<sub>6</sub>

$T_c$ , К	503.4	505.2	504.5	518.2	505.8	504.6
$P_c$ , бар	46.1	50, 44.6	45.9	—	46.6	45.5
$\rho_c$ , г/см <sup>3</sup>		1.9, 1.39	1.38	—	1.41	1.385
Источник	[7]	[9]	[4]	[8]	[12]	Данная работа

ские выражения для плотности пара и жидкости UF<sub>6</sub> на границе фаз. В качестве аргумента функций был использован тот же параметр  $X = (504.6 - T)^m$ . Критерием выбора показателя  $m$  являлась наименьшая  $MSE$  при аппроксимации функциями  $\rho_v(T)$  и  $\rho_l(T)$  экспериментальных данных на пограничной кривой, к которым добавлена критическая точка, и наибольшая близость свободного члена уравнений к значению критической плотности. Сканирование показателя  $m$  производилось с шагом 0.1 в интервале  $\Delta m = 0.28-0.38$  в случае пара и  $\Delta m = 0.40-0.50$  в случае жидкости. Данным критериям в наибольшей степени удовлетворяют аргументы  $X_v = (504.6 - T)^{0.325}$  для пара и  $X_l = (504.6 - T)^{0.45}$  для жидкости. Уравнения для  $\rho_v$  и  $\rho_l$ , таким образом, приобретают следующий вид:

$$\rho_v = 1.384 - 0.2773X_v - 0.01691X_v^2 + 0.00426X_v^3, \quad (3)$$

$$\rho_l = 1.385 + 0.28097X_l - 0.01165X_l^2 + 0.00060287X_l^3. \quad (4)$$

Уравнение (3) обеспечивает приближение к экспериментальным данным для плотности пара UF<sub>6</sub> со среднеквадратичным отклонением  $MSD = 0.005$  г/см<sup>3</sup> и 0.65%, а уравнение (4) к для плотности жидкости UF<sub>6</sub> с  $MSD = 0.006$  г/см<sup>3</sup> и 0.21%. При других значениях  $m$  величины  $MSE$  и  $MSD$  имели большие значения так же, как и при использовании полиномов четвертого порядка. Следует отметить, что уравнения (3) и (4) значительно отличаются от прежних [4] аналогичных уравнений.

Для нахождения критической плотности построен прямолинейный диаметр, представляющий собой прямую линию, построенную по точкам, равным половине суммы ортобарических плотностей UF<sub>6</sub>. Такая линия построена и показана на рис. 3, как прямолинейный диаметр. Значение критической плотности определено как точка пересечения прямолинейного диаметра с вертикалью  $T = 504.6$  К, и оказалось равным с учетом указанных выше границ критической температуры  $\rho_c = 1.385 \pm 0.0015$  г/см<sup>3</sup>. Эта величина на 0.005 г/см<sup>3</sup> превышает значение  $\rho_c$  в работе [4], а ошибка в ее определении почти на порядок меньше.

Величина критического давления определена экстраполяцией уравнения (1) для давления на-

сыщенного пара к критической температуре и оказалась равной  $P_c = 45.5 \pm 0.3$ , что на 0.4 бар меньше значения, приведенного в предыдущих работах.

В табл. 2 размещены все данные по критическим параметрам UF<sub>6</sub>, которые опубликованы в открытой литературе, а также рекомендованные в [12] значения для критической температуры и давления, которые получены на основании анализа литературных данных по состоянию на 1971 г. Таблица наглядно иллюстрирует заметный разброс показаний и хорошее совпадение с предыдущими результатами [4].

**2.3. Теплота парообразования UF<sub>6</sub>.** Полученные данные для ортобарических плотностей и давления насыщенного пара используются для вычисления теплоты парообразования UF<sub>6</sub> по формуле Клапейрона–Клазиуса [13]:

$$\Delta H_v = (dP_{sv}/dT)(\rho'_l - \rho'_v)T_{eq}/(\rho'_l \rho'_v),$$

где  $\rho'_l$  и  $\rho'_v$  – ортобарические плотности жидкого UF<sub>6</sub> и его пара,  $T_{eq}$  – равновесная температура,  $(dP_{sv}/dT)$  – производная давления насыщенного пара по температуре, рассчитанная с помощью уравнения (1).

Вычисленные значения теплоты парообразования UF<sub>6</sub>  $\Delta H_v$  представлены в табл. 3 вместе с величинами ортобарических плотностей пара и жидкости и отложены на графике на рис. 6. На графике показаны также данные для теплоты сублимации  $\Delta H_s$  работы [1], данные [14] для  $\Delta H_s$  и  $\Delta H_v$ , полученные по результатам прямых калориметрических исследований, и значения  $\Delta H_v$  из [4]. Данные для  $\Delta H_v$  настоящей работы хорошо согласуются с данными [14] и отличаются от данных работы [4], особенно при температурах ниже 460 К. Значение для теплоты плавления  $\Delta H_m$  оказалось равным по данным [14] 54.5 кДж/кг, а по данным настоящей работы 48.9 кДж/кг.

Данные [14] и настоящей работы для теплоты парообразования аппроксимированы полиномами первого, второго и третьего порядка с аргументом  $X = (504.6 - T)^m$ . Сканирование показателя  $m$  производилось с шагом 0.1 в интервале  $\Delta m = 0.40-0.50$ . По результатам вычислений найдено, что полином второго порядка при аргументе  $X = (504.6 - T)^{0.495}$  намного ближе подходит к нулевому значению при  $T_c$ , хотя погрешность аппроксимации у него

**Таблица 3.** Теплота парообразования  $\Delta H_v$  в кДж/кг и ортобарические плотности пара и жидкости  $UF_6$  в г/см<sup>3</sup> при соответствующей температуре равновесия  $T_{eq}$  в К

$T_{eq}$	405.1	410.1	415.1	420.0	425.0	430.0	435.0	439.9	445.1	450.2	455.0
$\rho'_v$	0.107	0.118	0.131	0.144	0.160	0.177	0.196	0.216	0.239	0.265	0.292
$\rho'_l$	3.180	3.142	3.103	3.063	3.022	2.979	2.934	2.889	2.840	2.788	2.737
$\Delta H_v$	66.98	65.97	64.77	63.44	61.93	60.28	58.5	56.64	54.56	52.36	50.19
$T_{eq}$	460.0	464.9	469.8	474.7	479.8	485.2	489.9	494.9	497.4	500.0	502.1
$\rho'_v$	0.324	0.358	0.397	0.441	0.495	0.562	0.634	0.734	0.797	0.883	0.978
$\rho'_l$	2.681	2.622	2.559	2.491	2.412	2.318	2.221	2.091	2.013	1.907	1.790
$\Delta H_v$	47.74	45.23	42.55	39.66	36.36	32.55	28.73	23.88	21.05	17.39	13.54

несколько большая, чем у полинома третьего порядка. Аппроксимирующий полином имеет вид

$$\Delta H_v = 0.00693 + 8.22X - 0.1363X^2.$$

Данное уравнение обеспечивает приближение к экспериментальным данным для  $\Delta H_v$  во всей области существования жидкой фазы  $UF_6$ : от тройной точки до критической с  $MSE = 0.42$  кДж/кг и 1.02%.

### 3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ $UF_6$ В ОБЛАСТИ ПЛОТНОГО И СИЛЬНО СЖАТОГО ГАЗА

Необходимость построения нового уравнения состояния для плотного газа  $UF_6$  диктуется, по существу, его практическим отсутствием, поскольку в работах [2, 4] не удалось достаточно обоснованно (с настоящих позиций) определить его аналитическое выражение и области применимости, а новых аналитических выражений для уравнения состояния  $UF_6$  в научной литературе с тех пор не появилось.

Как отмечалось выше все исследования проводились по изохорам, но в то же время при одних и тех же значениях температуры. Так что режим исследований одновременно и изохорическим, и изотермическим. На рис. 7 представлены изотермы сжимаемости  $Z = P\mu/(\rho RT)$  как функции плотности  $\rho$ . Там же изображена пограничная кривая в координатах  $(Z, \rho)$ , которая имеет вид монотонной зависимости в отличие от зависимостей в других координатах (см. рис. 3). Экспериментальные данные на пограничной кривой аппроксимированы нелинейными функциями из базы "Origin 8". Оказалось, что наилучшее приближение к экспериментальным данным обеспечивается полином четвертого порядка следующего вида:

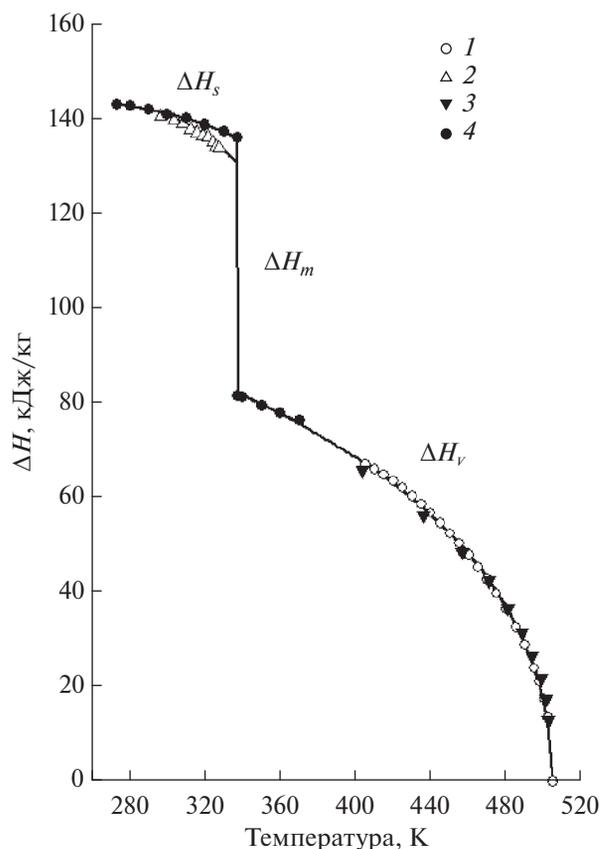
$$Z(\rho) = 0.9305 - 0.919\rho + 0.4852\rho^2 - 0.363\rho^3 + 0.0146\rho^4.$$

Полученное уравнение описывает экспериментальные данные с  $MSE = 2.25 \times 10^{-3}$  и позволяет вычислять параметры  $UF_6$  на пограничной

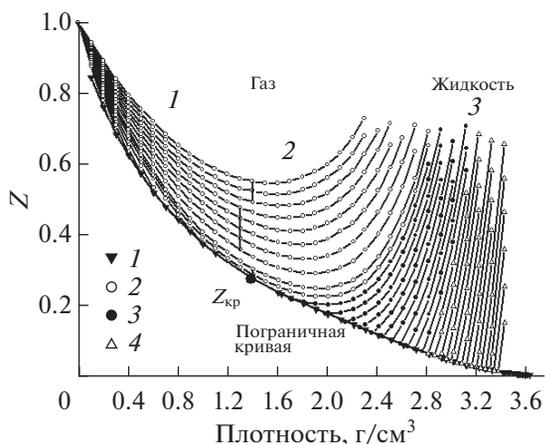
кривой в интервале плотности от  $\rho_v = 0.1054$  г/см<sup>3</sup> до  $\rho_l = 3.419$  г/см<sup>3</sup> и температуры от 379 К до  $T_c$ .

В качестве регрессионной модели для уравнения состояния выбрана известная вириальная форма, в которой сжимаемость  $Z$  представляется в виде бесконечного ряда по плотности газа

$$Z(\rho) = 1 + \sum_n \sum_m B_n(T^m) \rho^n, \quad (5)$$



**Рис. 6.** Теплота сублимации  $\Delta H_s$  и парообразования  $\Delta H_v$   $UF_6$  в зависимости от температуры; 1 — данные настоящей работы, 2 — [1], 3 — [4], 4 — [14].



**Рис. 7.** Изотермы сжимаемости  $Z(\rho)$  для плотного газа и жидкости, а также пограничная кривая ( $I$ ) в зависимости от плотности  $\text{UF}_6$ ; 2 – область применимости уравнения состояния (7) при  $\rho < 1.4 \text{ г/см}^3$  и уравнения (6) при  $\rho > 1.4 \text{ г/см}^3$ , 3 – уравнения (8), 4 – область, где аппроксимация не удалась.

где коэффициенты  $B_n(T^m)$  зависят только от температуры и имеют вид полиномов порядка  $m$  по температуре.

Зависимости  $Z(\rho)$  условно можно разбить на три участка: участок 1 с умеренно плотным газом в интервале плотности от 0 до  $\rho_{\text{кр}}$ , участок 2 с плотным и сильно сжатым газом в интервале плотности выше  $\rho_c$  и при температурах выше  $T_c$  и участок 3 с жидким  $\text{UF}_6$  при плотности выше  $\rho_c$  и температурах ниже  $T_c$ . Экспериментальные данные для  $Z$  на каждой изотерме в областях 1 и 2 аппроксимированы полиномами разных порядков  $n$  от 2 до 8 в зависимости от выбранного интервала плотности. Аппроксимация начиналась с первого участка и далее интервал для аппроксимации расширялся до максимально возможной плотности. Для каждого полинома получен набор чисел для коэффициентов  $B_n(T^m)$ , а также численные значения  $MSE$ . Далее для отдельных выбранных полиномов с наименьшими  $MSE$  определялись аппроксимирующие полиномы для коэффициентов  $B_n(T^m)$ . Для полученных таким образом вариантов уравнения состояния вычислялись значения давления  $\text{UF}_6$  и их среднеквадратичных отклонений ( $MSD$ ) от экспериментальных данных. Критерием выбора окончательного варианта уравнения состояния был наибольший интервал аппроксимируемой плотности  $\text{UF}_6$  при наименьшем значении  $MSD$ .

На участке 1 до плотности  $0.7, 1.0 \text{ г/см}^3$  рассмотрены по три полинома второго, третьего и четвертого порядков, на втором участке до плотности  $1.7 \text{ г/см}^3$  – пять полиномов (от второго до шестого порядков) и до плотности  $2.0 \text{ г/см}^3$  – три полинома второго, третьего и четвертого поряд-

ков. На участке 2 до плотности  $2.3 \text{ г/см}^3$  рассмотрены пять полиномов (от второго до шестого порядков) и еще пять полиномов (от четвертого до восьмого порядков) до максимально возможной плотности от  $2.3$  до  $2.8 \text{ г/см}^3$ . Общее количество рассмотренных полиномов – 24, а с учетом числа изотерм их количество возрастает до 265. Следует отметить, что из-за пограничной кривой цельные изотермы до температуры  $592.2 \text{ К}$  можно наблюдать только до плотности  $0.7 \text{ г/см}^3$ . Остальные изотермы исследовались по той же причине в интервале температур выше критической точки от  $507.9$  до  $592.2 \text{ К}$ .

По результатам выполненных исследований установлено, что в интервалах плотности  $0\text{--}2.3 \text{ г/см}^3$  и  $0\text{--}\rho_{\text{max}}$ , переходящих точки минимума кривых  $Z(\rho)$  (рис. 7), хорошее приближение аппроксимирующих полиномов к экспериментальным данным для  $Z$  наблюдается при порядке  $n$ , начиная с пятого. При этом значение  $MSE$  достигает минимального значения на уровне  $(1\text{--}1.4) \times 10^{-3}$  и дальше с увеличением  $n$  практически не изменяется. После кропотливых поисков и подборок для уравнения состояния  $\text{UF}_6$  выбраны следующие данные: интервал плотности  $0\text{--}2.3 \text{ г/см}^3$ , порядок аппроксимирующего полинома  $n = 5$ , а порядок степени  $m$  для полиномов  $B_n(T^m)$  равен 2. Для краткости это уравнение можно записать как  $Z(5n, 2m)$ , а аналитическое выражение может быть записано в следующем виде:

$$Z(5n, 2m) = 1 - (0.80131 + 0.00321T - 6.14767 \times 10^{-6}T^2)\rho - (13.83812 - 0.05171T + 4.77016 \times 10^{-5}T^2)\rho^2 + (19.07937 - 0.06809T + 6.10854 \times 10^{-5}T^2)\rho^3 - (9.15786 - 0.03228T + 2.86963 \times 10^{-5}T^2)\rho^4 + (1.45799 - 0.00511T + 4.53663 \times 10^{-6}T^2)\rho^5. \quad (6)$$

Проведенное сравнение вычисленных по полученному уравнению значений давления  $\text{UF}_6$  с экспериментальными данными показало, что осредненное значение среднеквадратичного отклонения величин давления  $MSD$  для всего исследованного интервала параметров состояния в области газа оказалось равным  $0.47 \text{ бар}$  и  $0.56\%$ . В интервале температур  $443\text{--}503 \text{ К}$   $MSD = 0.24 \text{ бар}$  и  $1.04\%$ ,  $483\text{--}592 \text{ К}$   $MSD = 0.48 \text{ бар}$  и  $0.47\%$  и  $508\text{--}592 \text{ К}$   $MSD = 0.49 \text{ бар}$  и  $0.46\%$ . Результаты вычислений  $MSD$  представлены для разных температур в табл. 4. В таблице также указаны количество точек  $N$ , используемых в расчетах давления, и максимальные значения плотности  $\rho_{\text{max}}$  в  $\text{г/см}^3$  и давления  $P_{\text{max}}$  в бар на изотермах  $Z(\rho)$ . Символом \* отмечены температуры, для которых значения  $MSD$  получены при экстраполяции уравнения (6).

Среднеквадратичное отклонение значений давления в интервале температур от  $493$  до  $592.2 \text{ К}$  уменьшается с ростом температуры и в среднем

**Таблица 4.** Среднеквадратичные отклонения  $MSD$  величин давления, вычисленных по уравнению (6), от экспериментальных данных при разных температурах на изотермах  $Z(\rho)$ 

$T, K$	443.5*	453.4*	463.5*	473.2*	483.2*	493.0*	502.9*	507.9	512.9
$N$	2	2	3	4	5	6	10	28	28
$\rho_{\max}, \text{г/см}^3$	0.203	0.203	0.305	0.405	0.505	0.605	1.0	2.807	2.807
$P_{\max}, \text{бар}$	16.3	17	23	28	33	38	45	220	235
$MSD, \text{бар}$	0.34	0.25	0.32	0.30	0.22	0.18	0.19	0.46	0.39
$MSD, \%$	2.27	1.58	1.54	1.16	0.75	0.55	0.46	0.68	0.62
$T, K$	522.8	532.8	542.6	552.5	562.5	572.4	582.3	592.2	
$N$	27	27	26	25	25	24	23	23	
$\rho_{\max}, \text{г/см}^3$	2.702	2.701	2.60	2.502	2.501	2.402	2.293	2.292	
$P_{\max}, \text{бар}$	213	242	225	214	238	226	215	234	
$MSD, \text{бар}$	0.41	0.45	0.36	0.40	0.38	0.44	0.40	0.62	
$MSD, \%$	0.52	0.50	0.36	0.35	0.30	0.31	0.30	0.40	

не превышает 0.6%. Это можно считать приемлемым результатом для практических расчетов параметров состояния  $UF_6$  при использовании манометров типа МТИ с классом точности 0.6 и 1.0%. Однако при использовании образцовых манометров МО с классом точности 0.4% уравнение (6) не сможет обеспечить соответствующую точность расчетов при температурах ниже 530 К. Поэтому предпринята попытка найти дополнительное уравнение состояния, которое обеспечивало бы лучшее приближение к экспериментальным данным по давлению в указанной области температур. Такое уравнение  $Z(3n, 2m, 3m, 3m)$  найдено, и оно имеет вид

$$\begin{aligned}
 Z(3n, 2m, 3m, 3m) = & 1 - (5.26405 - 0.01259T + \\
 & + 7.88174 \times 10^{-6} T^2) \rho - (22.98805 - 0.1318T + \\
 & + 2.44878 \times 10^{-4} T^2 - 1.492 \times 10^{-7} T^3) \rho^2 + \quad (7) \\
 & + (15.61854 - 0.08582T + \\
 & + 1.55773 \times 10^{-4} T^2 - 9.34976 \times 10^{-8} T^3) \rho^3.
 \end{aligned}$$

Данное уравнение получено при аппроксимации экспериментальных данных в интервале плотностей 0.1–1.7 г/см<sup>3</sup> и температур 507.9–592.2 К. Оно обеспечивает определение давления  $UF_6$  со среднеквадратичным отклонением  $MSD = 0.16$  бар и 0.36% в интервале плотностей от 0.1 до 1.3–1.4 г/см<sup>3</sup>, температуры от 443.5 до 592 К и давлений от 10 до 109 бар. Результаты вычислений  $MSD$  представлены для разных температур в табл. 5. В таблице также указаны количество точек  $N$ , используемых в расчетах давления, и максимальные значения плотности  $\rho_{\max}$  в г/см<sup>3</sup> и давления  $P_{\max}$  в бар на изотермах  $Z(\rho)$ . Символом \* отмечены температуры, для которых значения  $MSD$  получены при экстраполяции уравнения (7).

Уравнение (7) обеспечивает гораздо лучшее приближение к экспериментальным данным по сравнению с уравнением (6) в докритической области ( $\rho < 1.3$ –1.4 г/см<sup>3</sup>) и выдает результаты с

$MSD$ , практически соизмеримыми с погрешностью образцовых манометров МО класса 0.4 (табл. 5). Увеличенные отклонения  $MSD$  до 0.6% (это существенно меньше, чем при применении уравнения (6)) наблюдаются только при температурах ниже 493 К. Для иллюстрации сказанного рекомендуемые верхние границы применимости уравнения (7) показаны на рис. 7 двумя отрезками вертикальных линий.

Важно подчеркнуть, что при расчетах параметров состояния  $UF_6$  по уравнениям (6) и (7) недопустимо сокращать количество цифр после запятой в написанных коэффициентах, значения которых получены с помощью “Origin 8”. Любая неточность, пропуск хотя бы одной цифры и даже округление чисел в последних знаках после запятой неизбежно приведет, как показала практика, к некорректным результатам.

Для определения второго вириального коэффициента (ВВК) используется аналитический метод отождествления ВВК с коэффициентом  $B_1$  степенного ряда (5), подробно изложенный в работах [15, 16]. При этом должно выполняться три условия: 1) постоянство и наименьшее значение  $MSE$  при изменении степени ряда  $n$ , 2) независимость коэффициента  $B_1$  от степени ряда при фиксированном интервале плотности  $\Delta\rho$  и 3) независимость коэффициента  $B_1$  от размеров интервала плотности  $\Delta\rho$ . В процессе обработки экспериментальных данных получено 265 полиномов разных порядков  $n$  от 2 до 8 в шести интервалах плотности с измерением  $MSE$  для каждого полинома. После отбора 255 полиномов с наименьшими  $MSE$  в пределах  $(1.4$ – $2.5) \times 10^{-3}$  для каждой температуры выполнено осреднение коэффициентов  $B_1$  в интервале от 507.9 до 592.2 К по 23 точкам, а в интервале температур 463.5–502.9 К по 5–6 точкам. Полученные таким образом числа, которые, согласно упомянутому выше условиям (1–3), можно отождествить с ВВК, представлены в табл. 6. В

**Таблица 5.** Среднеквадратичные отклонения  $MSD$  величин давления, вычисленных по уравнению (7), от экспериментальных данных при разных температурах на изотермах  $Z(\rho)$ 

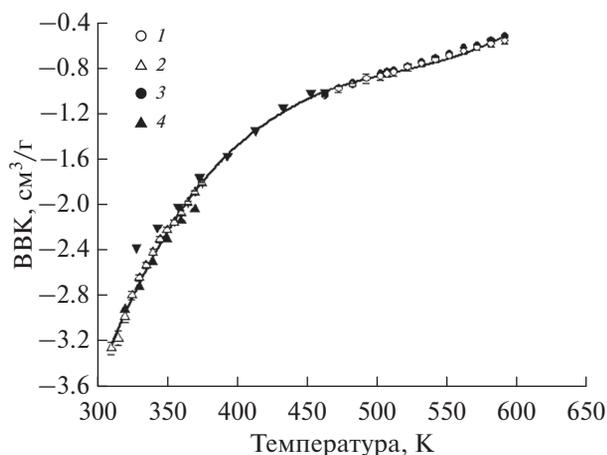
$T, K$	443.5*	453.4*	463.5*	473.2*	483.2*	493.0*	502.9*	507.9	512.9
$N$	2	2	3	4	5	6	10	14	14
$\rho_{\max}, \text{г/см}^3$	0.203	0.203	0.305	0.405	0.505	0.605	1.0	1.4	1.4
$P_{\max}, \text{бар}$	16.3	17	23	28	33	38	45	50	53
$MSD, \text{бар}$	0.059	0.086	0.107	0.14	0.16	0.12	0.102	0.17	0.14
$MSD, \%$	0.45	0.61	0.60	0.64	0.67	0.49	0.37	0.46	0.36
$T, K$	522.8	532.8	542.6	552.5	562.5	572.4	582.3	592.2	
$N$	13	13	13	13	13	14	14	14	
$\rho_{\max}, \text{г/см}^3$	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4	
$P_{\max}, \text{бар}$	58	65	70	77	83	94	103	109	
$MSD, \text{бар}$	0.12	0.085	0.14	0.15	0.14	0.23	0.18	0.24	
$MSD, \%$	0.33	0.24	0.26	0.27	0.24	0.30	0.27	0.28	

**Таблица 6.** Значения ВВК  $UF_6$  и их среднеквадратичные отклонения  $SD$  в  $\text{см}^3/\text{г}$ 

$T, K$	463.5	473.2	483.2	493.0	502.9	507.9	512.9	522.8
ВВК	-1.0547	-0.993	-0.957	-0.902	-0.881	-0.858	-0.845	-0.802
SD	0.00801	0.0265	0.0144	0.0404	0.0329	0.033	0.0298	0.0306
$T, K$	532.8	542.6	552.5	562.5	572.4	582.3	592.2	
ВВК	-0.768	-0.735	-0.697	-0.661	-0.626	-0.594	-0.567	
SD	0.0309	0.025	0.0276	0.0279	0.0253	0.0295	0.0295	

таблице приведены также значения среднеквадратичного отклонения  $SD$  величин ВВК.

Зависимость ВВК от температуры изображена на рис. 8. На графике также отложены данные, полученные в интервале температур 320–370 К [1] и в интервале температур 440–590 К [4], а также данные [17], полученные по результатам исследования сжимаемости разреженного газа  $UF_6$  в ин-

**Рис. 8.** Второй вириальный коэффициент  $UF_6$  в зависимости от температуры: 1 – данные настоящей работы, 2 – [1], 3 – [4], 4 – [17].

тервале температур 328–463 К. Наблюдается отличие результатов работ [1, 4] от данных настоящей работы, которое в среднем составляет 4 и 3% соответственно. Отличие данных [17] от результатов настоящей работы довольно значительное, но оно уменьшается с ростом температуры от 10% при  $T = 330$  К до 4% при 370 К. Однако результаты настоящей работы по методу их получения представляются наиболее объективными.

Все данные настоящей работы для ВВК, полученные в области разреженного и плотного газа были аппроксимированы со среднеквадратичным отклонением  $MSD = 0.03 \text{ см}^3/\text{г}$  и 2.4% полиномом третьего порядка следующего вида:

$$\text{ВВК} = -31.6366 + 0.17412T - 3.3327 \times 10^{-4}T^2 + 2.16086 \times 10^{-7}T^3.$$

#### 4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОГО $UF_6$

В литературе (см. например, [18, 19]) имеется довольно много экспериментальных данных о сжимаемости жидкостей и приводятся различные аналитические выражения для их уравнения состояния. В сравнительно недавней работе [18] была впервые получена температурная зависимость объема жидкости, а в [19] найдено еще одно уравнение, которое лучше передает зависимость объема жидкости от температуры и давления. Однако считается, что наилучшим уравнением состояния жидкостей является уравнение Тэйта:

$$(V_0 - V)/V_0 = C \ln[(B + P)/(B + P_0)],$$

где  $V_0$  и  $V$  – объем вещества при давлении  $P_0$  и  $P$  соответственно,  $C$  и  $B$  – эмпирические постоянные.

Для применения указанных зависимостей необходимо выполнить непростые преобразования настоящих экспериментальных данных, которые получены в изотермическом режиме в координатах ( $Z$ – $\rho$ ). Поэтому в качестве регрессионной модели для уравнения состояния жидкого  $UF_6$  выбрана одна из нелинейных функций в базе “Origin 8”. Как показали исследования, наилучшим вариантом для уравнения состояния является выражение с экспонентой вида

$$Z = A(T^m) + B(T^m) \exp[(R(T^m)\rho)],$$

где  $A$ ,  $B$  и  $R$  – коэффициенты, зависящие только от температуры и имеющие вид полиномов порядка  $m$  по температуре;  $\rho$  – плотность исследуемого вещества.

Для увеличения количества точек на изотермах  $Z(\rho)$  в их состав введены величины плотности жидкости  $\rho_l$  на пограничной кривой, которые рассчитаны по уравнению (4). Эти точки показаны на рис. 8. Но даже после таких действий аппроксимация экспериментальных данных реально ограничена температурой 453 К, при которой число точек уже равно 5. Проведение аппроксимации экспериментальных данных в разных интервалах температур, начиная с 418–502.9 К, с постепенным сужением интервала позволило прийти к диапазону 453–498 К. Для этого интервала температур удалось найти, в отличие от других интервалов, аналитическое выражение уравнения состояния жидкого  $UF_6$ , которое обеспечивает приемлемое приближение к экспериментальным данным и может быть записано в следующем виде:

$$Z = -(8.17265 - 0.02504T + 1.67372 \times 10^{-5}T^2) - (0.00245 - 1.59027 \times 10^{-5}T + 2.1984 \times 10^{-8}T^2) \exp[(57.9016 - 0.24769T + 2.77396 \times 10^{-4}T^2)\rho]. \quad (8)$$

Проведено сравнение вычисленных по полученному уравнению (8) значений давления  $UF_6$  с экспериментальными данными. Результаты вычислений  $MSD$  представлены для разных температур в указанном интервале в табл. 7. В таблице также приведены результаты вычислений для трех изотерм жидкого  $UF_6$  при температурах от 493 до 502.9 К с использованием уравнения (6) для плотного газа  $Z(5n, 2m)$ . Эти результаты отмечены в таблице символом \*. В расчетах использованы данные, для которых величина отклонения значений давления не превышает 10%. При температурах ниже 493 К  $MSD$  значительно возрастает и становится выше значений, полученных по уравнению (8). По этой причине эти данные в табл. 7 не приведены.

Таким образом, в результате проведенной аппроксимации экспериментальных данных для жидкого  $UF_6$  получено два уравнения состояния. В интервале температур 493–502.9 К, плотности от значений  $\rho_l$  на границе фаз до значений 2.5–2.8 г/см<sup>3</sup> и давлений до 140–200 бар предпочтительнее уравнение (6). Здесь величина  $MSD$  в среднем составляет 1.68 бар и 1.86%. Для расчетов параметров состояния  $UF_6$  в интервале температур 453–493 К следует применять уравнение (8), которое описывает экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением  $MSD$  менее 7 бар и 6%.

Рекомендуемые области применимости полученных уравнений состояния и погрешности определения по ним давления  $UF_6$  представлены в табл. 8. В скобках показаны интервалы параметров в указанном диапазоне температур.

**Таблица 7.** Среднеквадратичные отклонения величин давления, вычисленных по уравнениям (8) и (6) (при  $T = 493.2$ – $502.9$  К), от экспериментальных данных на изотермах  $Z(\rho)$

$T$ , К	453.4	458.4	463.3	468.2	473.2	478.2
$N$	5	5	6	5	6	6
$\rho_{\max}$ , г/см <sup>3</sup>	3.112	3.11	3.11	3.005	3.004	2.908
$P_{\max}$ , бар	194.6	217.6	241.2	183.2	204.5	165.6
$MSD$ , бар	0.65	4.41	4.4	0.76	4.38	7.6
$MSD$ , %	1.61	5.1	4.58	1.18	4.1	8.2
$T$ , К	483.2	488.1	493.0	493.0*	498.1*	502.9*
$N$	6	7	9	5	9	13
$\rho_{\max}$ , г/см <sup>3</sup>	2.81	2.809	2.906	2.501	2.702	2.807
$P_{\max}$ , бар	135.3	151.4	220.9	221	239	200.5
$MSD$ , бар	8.1	6.5	3.73	1.44	2.19	2.35
$MSD$ , %	9.8	7.2	2.77	2.22	2.05	1.86

**Таблица 8.** Области применимости уравнений состояния  $UF_6$  (интервалы температуры  $\Delta T$ , плотностей  $\Delta\rho$ , давлений  $\Delta P$ ) и погрешности определения по ним давления ( $MSD$ )

Уравнение	(7)	(6)	(6)	(8)
$\Delta T$ , К	443–592	508–592	493–503	453–498
$\Delta\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0.1–(1.3–1.4)	1.3–(2.3–2.8)	(1.7–2.1)–(2.5–2.8)	(2.1–2.6)–(2.8–3.1)
$\Delta P$ , бар	10–109	10–230	40–(200–250)	(25–40)–(200–230)
$MSD$ , бар	0.16	0.49	1.5–2.4	1–7
$MSD$ , %	0.36	0.46	1.9–2.2	2–7

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе подводится итог многолетним исследованиям автора по теплофизическим свойствам гексафторида урана  $UF_6$  в широкой области параметров состояния: в интервале температур от 290 до 590 К, давлений от 50 до 242 бар и плотностей от 0.00188 до 3.42 г/см<sup>3</sup>. Впервые приведено описание экспериментального оборудования высокого давления, а также методики исследований и определения параметров состояния  $UF_6$ . Получены обновленные данные по теплофизическим свойствам  $UF_6$  в области равновесия насыщенного пара с жидкой фазой, а также в областях плотного газа и жидкости. Получены новые данные для теплоты парообразования  $UF_6$ . Все экспериментальные данные аппроксимированы соответствующими аналитическими уравнениями. Разработана физико-математическая методика определения критической температуры по экспериментальным данным на пограничной кривой, позволившая уточнить критические параметры  $UF_6$ :  $T_c = 504.6 \pm 0.5$  К,  $\rho_c = 1.385 \pm 0.0015$  г/см<sup>3</sup>,  $P_{I+} = 45.5 \pm 0.3$  бар.

По  $P$ – $V$ – $T$ -данным построены два новых вириальных уравнения для плотного и сильно сжатого газа. Впервые представлено уравнение состояния для жидкого  $UF_6$  (8). Получены обновленные данные для второго вириального коэффициента  $UF_6$  в диапазоне температур 463–592 К.

Результаты работы наглядно иллюстрируют целесообразность выполненной переработки полученных ранее экспериментальных данных, позволившей получить новую информацию о теплофизических свойствах  $UF_6$ . Представленные в работе экспериментальные данные и аналитические выражения для  $UF_6$  могут рассматриваться как справочный материал и использоваться для вычислений параметров состояния и различных термодинамических характеристик гексафторида урана.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В.В. Теплофизические свойства гексафторида урана. Свойства в области разреженного газа // ТВТ. 2022. Т. 60. № 3. С. 350.
2. Малышев В.В. Экспериментальное исследование термодинамических свойств гексафторидов молибдена, вольфрама и урана в широкой области парамет-

ров состояния. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т атомной энергии им. И.В. Курчатова, 1973. 198 с.

3. Малышев В.В. Уравнение состояния гексафторида урана в широкой области параметров состояния // Атомная энергия. 1972. Т. 32. № 4. С. 313.
4. Малышев В.В. Экспериментальное исследование сжимаемости гексафторида урана в широкой области параметров состояния. В кн.: Теплофизические свойства газов / Под ред. Новикова И.И. М.: Наука, 1973. С. 142.
5. Малышев В.В. Мембранный нуль-индикатор для измерения давления в агрессивных средах и схемы с автоматической регулировкой противодействия // ТВТ. 1972. Т. 10. № 6. С. 1277.
6. Weinstock B., Crist R. The Vapor Pressure of Uranium Hexafluoride // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 5. P. 436.
7. Oliver G., Milton H., Grisard J. The Vapor Pressure and Critical Constants of Uranium Hexafluoride // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 12. P. 2827.
8. Llewellyn D.R. Some Physical Properties of Uranium Hexafluoride // J. Chem. Soc. 1953. P. 28.
9. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. М.: ИЛ, 1954. С. 322.
10. Hoge H.J., Wechsler M.T. Determination of Density of  $UF_6$  from Sinking Temperatures of Glass Floats // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 7. P. 617.
11. Малышев В.В. Метод определения критической температуры по экспериментальным данным на пограничной кривой // ИФЖ. 1973. Т. XXVIII. № 1. С. 90.
12. Mathews J.F. The Critical Constants of Inorganic Substances // Chem. Rev. 1972. V. 72. № 1. P. 71.
13. Физическая энциклопедия / Под ред. Прохорова А.М. М., 1990. Т. 2. С. 372.
14. Masi J. The Heat of Vaporization of Uranium Hexafluoride // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 9. P. 755.
15. Вукалович М.П., Алтунин В.В., Спиридонов Г.А. Об одном методе построения уравнения состояния сжатых газов по экспериментальным термодинамическим данным с применением ЭВЦМ // ТВТ. 1967. Т. 5. № 3. С. 528.
16. Michel A., Abel J., Ten Seldam G., De Graaff W. Polynomial Representation of Experimental Data; Application to Virial Coefficients of Gases // Physica. 1960. V. 26. Iss. 6. P. 381.
17. Morizot P., Ostorero J., Plurien P. Viscosite et non-idealite des hexafluorures de molybdene, de tungstene, d'uranium determination de leurs parametres moleculaires // J. Chim. Phys. 1973. V. 58. P. 1582.
18. Фогельсон Р.Л., Лихачев Е.Р. Температурная зависимость объема жидкости // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 7. С. 156.
19. Лихачев Е.Р. Уравнение состояния жидкости // Вестн. ВГУ. Сер. Физика и математика. 2014. № 3. С. 42.

УДК 537.311.4

## КОНТАКТНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ГРАФИТА

© 2022 г. М. Г. Зеодинов, А. В. Костановский\*, М. Е. Костановская, А. А. Пронкин

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**\*E-mail: Kostanovskiy@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.12.2020 г.

После доработки 16.06.2022 г.

Принята к публикации 10.07.2022 г.

В работе сравниваются два существующих подхода к изучению контактного электрического сопротивления: в зарубежных исследованиях результаты измерения представляют как сопротивление одного контактного соединения, в отечественных — как контактное удельное электрическое сопротивление. В качестве исследуемого материала выбран графит. Впервые представлены результаты экспериментального исследования контактного электрического сопротивления графита марки МПГ-7 в области температур 350–750 К.

DOI: 10.31857/S0040364422040081

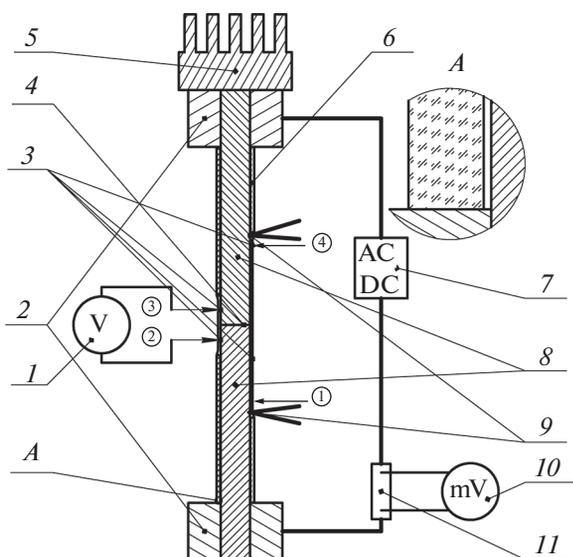
### ВВЕДЕНИЕ

Контактное электрическое сопротивление (КС) представляет собой сопротивление, которое возникает в месте соединения двух образцов одного или разных материалов. КС исследуется с середины 20-го века. Повышенный интерес к КС вызван, в частности, совершенствованием процесса сварки [1]. В настоящее время электрическое и тепловое КС чаще изучаются в приложении к задачам микроэлектроники, где используются многослойные тонкие пленки и покрытия. Электрическое КС неоднозначно трактуется в отечественной и зарубежной научной литературе. В работе [2] КС определяется как увеличение удельного электрического сопротивления (УЭС) по сравнению с сопротивлением монолитного материала (контактные поверхности отсутствуют). Соответственно, КС имеет размерность Ом м. В зарубежных работах [1] КС трактуется как сопротивление одной контактной поверхности, выраженное в Ом. Принципиальное отличие перечисленных подходов заключается в трактовке площади контактной поверхности: в [2] подразумевается, что вся площадь контактирующих элементов соответствует площади экспериментального образца; в [1] предполагается, что контактная поверхность является только частью от общей площади и зависит от многих внешних параметров и даже может меняться во времени. Одним из внешних параметров, который может влиять на КС, является внешнее усилие. В [2] для определения внешнего усилия используется давление, при этом предполагается, что контактная поверхность равна площади контактирующих экспериментальных образцов. В [1] внешнее усилие выражается в приложенном весе. Данные принципиальные противоречия затруд-

няют сравнение эмпирических результатов. Цель настоящей работы состоит в сравнении указанных подходов определения КС, которое проведено для случая неподвижных контактирующих элементов на одном материале — отечественной марке графита МПГ-7 в диапазоне температур 350–750 К.

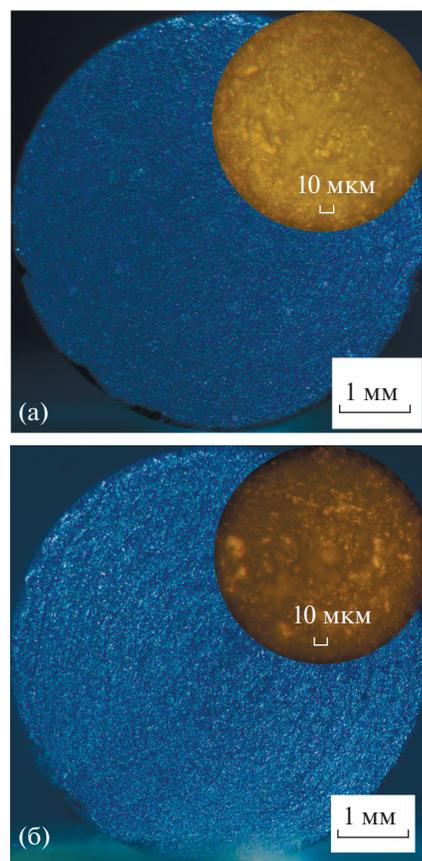
### ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования проведены на сплошном цилиндре радиусом  $r = 3.905$  мм и длиной 124.0 мм, изготовленном из графита марки МПГ-7. Принципиальная схема экспериментального участка приведена на рис. 1. Образец устанавливался вертикально и затем нагревался пропусканием переменного электрического тока. Сила тока  $I$ , проходящего по образцу, измерялась с помощью 100 А шунта и вольтметра марки GDM-8246. Падение напряжения  $U$  определялось с использованием точечных поверхностных контактных зондов. Данный метод измерения  $U$  применялся ранее, например, при определении теплопроводности графита [3]. Четыре контактных зонда устанавливались попарно на различных расстояниях  $l_{\text{проб}}$  от контактной поверхности, что позволяло одновременно измерять падение напряжения на участках разной длины. Падение напряжения измерялось вольтметрами GDM-8135. Контроль за выполнением изотермического распределения вдоль оси цилиндра осуществлялся с помощью двух хромель-копелевых термопар с диаметром королька 0.5 мм, которые устанавливались на расстоянии 40 мм друг от друга в специально просверленные отверстия, которые заполнялись графитом после установки термопар. Значения числа



**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментального участка: 1 – вольтметр для измерения падения напряжения между зондами, 2 – токоподводы, 3 – поверхностные зонды 1–4, 4 – контактная поверхность, 5 – грузик, 6 – кварцевая трубка, 7 – источники питания постоянного и переменного тока, 8 – два элемента экспериментального образца, 9 – термопары, 10 – вольтметр, 11 – эталонное сопротивление.

Био оценены по формуле  $Bi = \alpha_{эфф} d / \lambda_{МПГ} < 0.1$  –  $Bi \approx 0.0015$  при  $T = 400$  К,  $0.004$  при  $700$  К,  $\alpha_{эфф}$  – эффективный (конвекция и излучение) коэффициент теплоотдачи,  $\lambda_{МПГ}$  – теплопроводность графита, что соответствует “внешней задаче” [4] и означает правомерность приближения равномерного распределения температуры по радиусу цилиндра. Следовательно, глубина размещения королька термопары в материале образца может быть выбрана произвольно. Зонды располагались между термопарами. Таким образом, отверстия, просверленные под термопары, не оказывали влияния на точность определения падения напряжения, которое измерялось поверхностными зондами. Это позволяет провести оценку влияния контактных явлений в сравнении с монолитным участком образца и в дальнейшем рассчитать термический эффект, вызванный контактным электрическим сопротивлением. Эксперименты проводились в стационарном тепловом режиме, время выдержки составляло не менее 10 мин. Центральная часть элементов образца при наличии контактной поверхности помещалась в кварцевый тонкостенный полый цилиндр для обеспечения соосности. Специальные эксперименты показали, что данный цилиндр не оказывает влияния на результаты определения



**Рис. 2.** Фотографии образца до (а) и после (б) эксперимента ( $T = 750$  К, вес – 0.5 кг): большие окружности – изображения всей поверхности контакта (оптический микроскоп, отраженный свет), малые окружности – изображения части поверхности, сделанные на атомно-силовом микроскопе Bruker MultiMode 8 с разрешением 0.1 мкм на точку.

КС. Исследования реализованы на воздухе, температура которого измерялась в процессе эксперимента.

Состояние поверхности оказывает влияние на КС [1]. Поверхности образцов, которые образовывали контактную плоскость, предварительно полировались и обезжиривались ацетоном. На рис. 2 приведены фотографии всей поверхности, сделанные на оптическом микроскопе в отраженном свете, и отдельные участки поверхности, исследованные на атомно-силовом микроскопе. По оценке средние значения высоты неровностей не превышают 10 мкм, что согласуется с размером зерна графита марки МПГ-7 – порядка 30 мкм.

#### УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МОНООБРАЗЦОВ

Первая серия экспериментов проводилась на монолитных образцах, которые вырезаны параллельно и перпендикулярно направлению прессо-

вания исходной заготовки графита. Задача данной серии состояла в проверке воспроизводимости удельного электрического сопротивления (УЭС). Результаты для УЭС рассчитывались по формуле по измеренным величинам

$$\rho = U\pi r^2 / (I l_{\text{проб}}). \quad (1)$$

Значения УЭС, полученные на образцах, вырезанных параллельно направлению приложения давления при прессовании  $\rho^{\perp}$ , имели большой разброс. Величины УЭС, измеренные в направлении, перпендикулярном направлению прессования (в Ом м):

$$\rho^{\perp} = -4.837 \times 10^{-14} T^3 + 1.0053 \times 10^{-10} T^2 - 7.106 \times 10^{-8} T + 2.6318 \times 10^{-5},$$

характеризовались хорошей воспроизводимостью, поэтому в дальнейших экспериментах использовались такие образцы.

### УДЕЛЬНОЕ КОНТАКТНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

В основе определения контактного УЭС для одной контактной поверхности, образованной при соединении  $n + 1$  образцов одного материала, лежит формула

$$\rho_{\text{кc } 1}^{n=1}(T) = (U_{\text{проб}} \pi r^2 / (I l_{\text{проб}}) - \rho^{\perp}(T)) / n, \quad (2)$$

где  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1}$  – КС одной контактной поверхности и  $n = 1$ ;  $U_{\text{проб}}$  – падение напряжения между зондами, измеренное на длине с  $n$ -числом контактных поверхностей. В данной формуле длина  $l_{\text{проб}}$  равна длине участков монолитного материала, длина контактной поверхности предполагается бесконечно малой величиной. Дополнительно считается, что все контактные поверхности изготовлены по одинаковой технологии и КС контактирующих элементов равны между собой.

На рис. 3 представлены результаты определения КС  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1}(T)$  при наличии одной контактирующей поверхности в зависимости от температуры при давлении  $P = 32$  и  $100$  кПа. Видно, что первый режим нагрева отличается более высокими значениями КС, последующие режимы охлаждения и нагрева имеют более низкие величины  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1}(T)$  и хорошо согласуются между собой. Данные закономерности УЭС имели место и для монолитного образца, поэтому дальнейший анализ проводился для режимов нагрева и охлаждения, исключая первичный режим нагрева. Температурная зависимость  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1} = f(T)$  является убывающей функцией (рис. 3). Полученные результаты  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1} = f(T)$  качественно соответствуют данным, измеренным на графите марки ГМЗ [2] и на зарубежных гра-

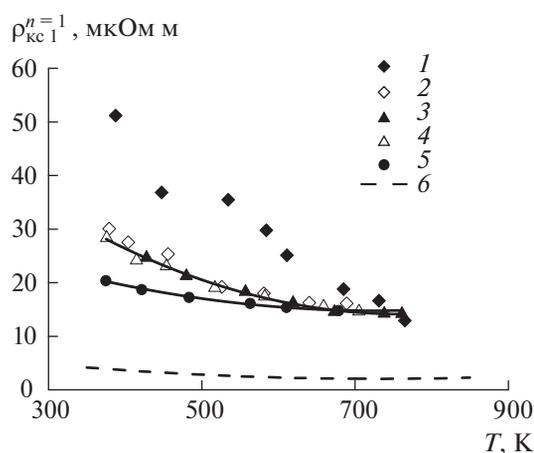
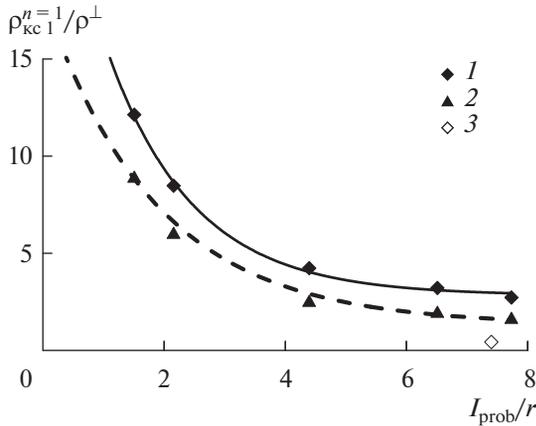


Рис. 3. Зависимости удельного контактного сопротивления от температуры для одной контактирующей поверхности графита марки МПГ-7 при  $P = 32$  кПа: 1 – первый нагрев, 2 – первое охлаждение, 3 – второй нагрев, 4 – второе охлаждение, 5 – третий нагрев при  $P = 100$  кПа, 6 – графит марки ГМЗ,  $P = 32$  кПа [2].

фитах [1]. Увеличение давления на контактирующую поверхность приводит к уменьшению  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1}$ , что совпадает с результатами работы [2].

**Количественный анализ.** Величина КС, измеренная при  $P = 32$  кПа и  $T = 400$  К на образце графита марки МПГ-7,  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1} 100 / \rho^{\perp} \approx 220\%$ , превышает соответствующее значение КС графита марки ГМЗ более чем в пять раз  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1} 100 / \rho \approx 43\%$  ( $l_{\text{проб}} \approx \text{idem}$ ) [2]. Столь сильное отличие, по-видимому, не может быть связано только со свойствами графита, так как используются относительные величины  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1} / \rho$ . Влияние экспериментальных условий показывает перерасчет по формуле (2) величины КС на одну контактную поверхность (кc1) при увеличении  $n$ :  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1} 100 / \rho \approx 43\%$ ,  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=7} / \rho \approx 27\%$  и  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=15} / \rho \approx 17\%$  [2]. Видно, что увеличение  $n$  не приводит к равенству  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1} = \rho_{\text{кc } 1}^{n=7} = \rho_{\text{кc } 1}^{n=15}$ . В работе [2]  $n$  увеличивалось при одновременном уменьшении длины между контактными поверхностями. Следовательно, необходимо разделить влияние различных экспериментальных параметров. На рис. 4 приведены результаты измерения относительного удельного контактного сопротивления графита марки МПГ-7  $\rho_{\text{кc } 1}^{n=1} / \rho^{\perp}$  в зависимости от расстояния между зондами при  $T = 400$  и  $700$  К. В настоящих экспериментах контактная поверхность располагалась равноудаленно от зондов, поэтому величину  $l_{\text{проб}}/2$  можно в первом приближении рассматривать как расстояние между контактными поверхностями в [2]. КС зависит от  $l_{\text{проб}}$  (рис. 4), поэтому действительное значение КС в плоскости контакта следует определять экстраполяцией при  $l_{\text{проб}}/2 \rightarrow 0$



**Рис. 4.** Зависимости относительного удельного электрического контактного сопротивления  $\rho_{кc1}^{n=1}/\rho^\perp$  графита марки МПГ-7 от относительного расстояния между зондами  $l_{проб}/r$  при различных температурах: 1 – 400 К, аппроксимация экспоненциальной функцией, данная работа; 2 – 700 К, экспоненциальной функцией; 3 – 400 К,  $P = 32$  кПа, работа [2].

(используются все значения  $l_{проб}$ ), как это делается в методе экстраполяции [5].

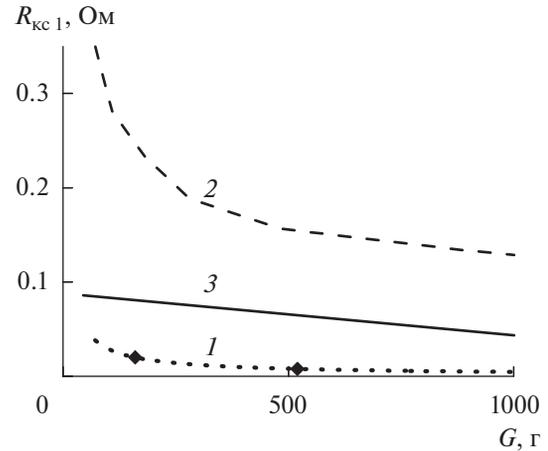
Обработка экспериментальных точек, приведенных на рис. 4, экспоненциальной функцией показала, что удельное КС при  $T = 400$  К равно  $\rho_{кc1}^{n=1}/\rho^\perp \approx 15$  и 11 при 700 К ( $P = 32$  кПа). Следовательно, двухзондовая система измерения КС при использовании протяженного расстояния между зондами ( $l_{проб}/r \approx 7.4$  [2]) может приводить к занижению  $\rho_{кc1}^{n=1}$ , что позволяет частично объяснить превышение авторских значений КС над величинами, полученными в [2]. Кроме того, более низкие значения  $\rho_{кc1}^{n=1}$  работы [2] могут быть обусловлены влиянием полостей, просверленных для измерения температуры на длине, где измерялось КС.

### КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Перейдем к форме рассмотрения КС, принятой в иностранной литературе [1, 5, 6]. Для одной контактной поверхности КС (в Ом) определяется следующим образом:

$$R_{кc1}^{n=1}(T) = (U_{проб}/I - \rho^\perp(T)l_{проб}/(\pi r^2))/n. \quad (3)$$

Аналогично предположениям, которые вводились ранее для формулы (2), в (3) заложена гипотеза, что длина контактной поверхности много меньше длины  $l_{проб}$  и величины КС каждой контактной поверхности равны между собой. Дополнительно предполагается, что реальная площадь контакта может быть много меньше поверхности, по которой соприкасаются элементы экспериментального образца, поэтому переход к удельным величинам не считается корректным. На



**Рис. 5.** Зависимости контактного сопротивления одной контактной поверхности от приложенного веса: 1 – МПГ-7 при  $l_{проб} = 5.89$  мм,  $T = 400$  К; 2 – стержни из электрографита, 3 – угольная щетка/угольное кольцо [1].

рис. 5 приведены результаты определения КС графита МПГ-7, которые измерены при  $T = 400$  К на минимальном расстоянии  $l_{проб} = 5.89$  мм между зондами в зависимости от усилия ( $G = 0.160$  и  $0.520$  кг), приложенного к торцу образца. Внешнее усилие выражается в приложенном весе, так как использование давления оказывается некорректным, когда площадь контакта неизвестна. Видно, что  $R_{кc1}^{n=1}$  так же убывает с ростом приложенной внешней нагрузки, выраженной в весе  $G$ , как и в случае зависимости  $\rho_{кc1}$  от давления  $P$ . На рис. 5 впервые приведено сравнение данных для графитовых материалов отечественного и иностранного производства [1]. При изменении внешней нагрузки от  $G = 0.01$  до  $0.5$  кг значения КС графита марки МПГ-7  $R_{кc1} \approx 0.01$  Ом как минимум на порядок ниже соответствующих величин для графитовых материалов импортного производства  $R_{кc1} \geq 0.15$  Ом [1].

Теория, построенная в рамках описания КС, выраженного сопротивлением в омах, позволяет увидеть, что  $R_{кc1}$  подчиняется обратной степенной зависимости  $R_{кc1} \sim G^{-1/\kappa}$  от приложенного веса. Настоящие эксперименты показали, что для графита марки МПГ-7 имеет место следующая зависимость:  $R_{кc1} \sim G^{-1/1.3}$ .

Относительные суммарные расширенные неопределенности величин  $\rho_{кc1}^{n=1}$  и  $R_{кc1}^{n=1}$  оцениваются в 7.5 и 5.8% при  $T = 700$  К, возрастают при понижении температуры и превышают неопределенность значений УЭС, которые были определены на других материалах [7, 8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые приведены экспериментальные результаты для электрического КС графита марки МПГ-7 в диапазоне изменения температуры 350–750 К. Показано, что в изученном диапазоне температурная зависимость удельного контактного электрического сопротивления является убывающей функцией. Экспериментально выявлена зависимость удельного КС от расстояния между зондами при использовании двухзондовой системы измерения падения напряжения. Это означает, что при двухзондовом методе измерения КС необходимо располагать зонды строго на одинаковом расстоянии от поверхности контакта. Значения КС следует, по-видимому, определять экстраполяцией к точке контакта величин удельного КС, измеренных на разных расстояниях. Сочетание двухзондовой схемы измерения, обработки первичных экспериментальных данных по формуле (2) с последующей аппроксимацией зависимости  $\rho_{\text{КС}1}^{n=1}/\rho^{\perp} = f(I_{\text{проб}}/r)$  экспоненциальной функцией и экстраполяцией полученной зависимости на значение абсциссы, которое соответствует контактной поверхности, позволяет определить  $\rho_{\text{КС}1}^{n=1}(x=0)$ . Другой важный вывод, который следует из рис. 4, заключается в необходимости учитывать протяженность влияния контактной поверхности на длине примерно  $<5r$ . Размещение контактных поверхностей на расстоянии  $<5r$  может приводить к искажению экспериментальных результатов  $\rho_{\text{КС}1}$ .

Полученные в работе данные о КС графита марки МПГ-7 имеют прикладное значение, так как показывают, что величина удельного КС может на порядок превышать УЭС монолитного образца, поэтому место контакта является областью дополнительных электрических потерь.

Приведено сравнение двух подходов, которое показало, что для определения КС используются идентичные исходные предположения и полученные зависимости  $\rho_{\text{КС}1}^{n=1}$  и  $R_{\text{КС}1}^{n=1}$  от температуры и внешней нагрузки являются качественно одинаковыми. С одной стороны, использование удельных

значений  $\rho_{\text{КС}1}^{n=1}$  позволило проанализировать влияние расстояния между зондами на величину КС при использовании двухзондовой схемы измерения падения напряжения и методом экстраполяции определить значения  $\rho_{\text{КС}1}^{n=1}$  в плоскости контакта. С другой стороны, подход, основанный на сопротивлении  $R_{\text{КС}1}$ , дает возможность сравнить результаты измерения КС с зарубежными данными и открывает пути использования теоретических моделей [1]. Следовательно, каждый подход имеет свои положительные стороны, поэтому сочетание отечественного и иностранного методов может раскрыть более широкий спектр возможностей изучения электрического КС.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хольм Р. Электрические контакты. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 464 с.
2. Лутков А.И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. М.: Металлургия, 1990. 176 с.
3. Raser N.S., McClelland J.D. Thermal Properties of Graphite, Molybdenum and Tantalum to their Destruction Temperatures // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 15. P. 17.
4. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975. 485 с.
5. Berger H.H. Contact Resistance and Contact Resistivity // J. Solid-State Sci. Technol. 1972. V. 119. № 4. P. 507.
6. Lijadi M., Pardo F., Bardou N., Pelouard J.-L. Floating Contact Transmission Line Modelling: An Improved Method of Ohmic Contact Resistance Measurement // Solid-State Electronics. 2005. V. 49. № 10. P. 1655.
7. Костановский А.В., Костановская М.Е., Зеодинов М.Г., Пронкин А.А. Влияние температуры на электрическое сопротивление пиролитического графита // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 732.
8. Костановский А.В., Костановская М.Е., Зеодинов М.Г., Пронкин А.А. Удельное электрическое сопротивление силицированного карбида кремния // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 841.

УДК 536+620.3+546.654:41:56:47:711

## ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОФИЗИКА НОВОГО МЕДНО-ЦИНКОВОГО МАНГАНИТА ЛАНТАНА И КАЛЬЦИЯ $\text{LaCaCuZnMnO}_6$

© 2022 г. Б. К. Касенов<sup>1, \*</sup>, Ш. Б. Касенова<sup>1</sup>, Ж. И. Сагинтаева<sup>1</sup>,  
Е. Е. Куанышбеков<sup>1</sup>, А. А. Мухтар<sup>1</sup>, К. С. Какенов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, Караганда, Казахстан

\*E-mail: kasenov1946@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2021 г.

После доработки 09.12.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Из оксидов лантана(III), меди(II), цинка(II), марганца(III) и карбоната кальция в интервале температур 1073–1473 К синтезирован медно-цинковый манганит лантана и кальция  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$ . Измельчением материала на вибрационной мельнице получены наноструктурированные частицы. Исследована теплоемкость соединения в интервале 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400. На кривой зависимости  $C_p^\circ \sim f(T)$  при 598 К обнаружен аномальный скачок теплоемкости. На установке LCR-781 (Тайвань) при 293–483 К и при частотах 1, 5 и 10 кГц исследованы температурные зависимости электросопротивления и относительной диэлектрической проницаемости. Установлен полупроводниковый характер проводимости. При 483 К выявлено аномально высокое значение диэлектрической проницаемости при всех исследуемых частотах.

DOI: 10.31857/S0040364422020235

### ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес у исследователей вызывают синтез и изучение физико-химических свойств купратов и манганитов редкоземельных элементов, легированных оксидами щелочноземельных металлов и обладающих эффектами сверхпроводимости, колоссального магнитосопротивления, диэлектрической проницаемости, полупроводниковыми и другими свойствами [1–5].

С учетом вышеизложенного целью данной работы является исследование физико-химических свойств не отдельного купрата, манганита или цинката, редкоземельного и щелочноземельного металлов, а изучение их в едином комплексе, т.е. как медно-цинкового манганита. Исходя из этого, целью данной статьи является синтез медно-цинкового манганита лантана и кальция и исследование его термодинамических и электрофизических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  осуществлялся в ходе твердофазного взаимодействия  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки “ос. ч.”),  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  (квалификации “ч. д. а.”) в интервале температур 1073–1473 К в общей сложности в течение 30 ч. Наноструктурированные частицы размерами в пределах 100–200 нм образовавшегося  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  получались измельчением при определенных условиях

из его поликристаллического образца на вибрационной мельнице компании Retsch (Германия). Размеры определены на электронном микроскопе Mira 3LMU, Tescan (рис. 1).

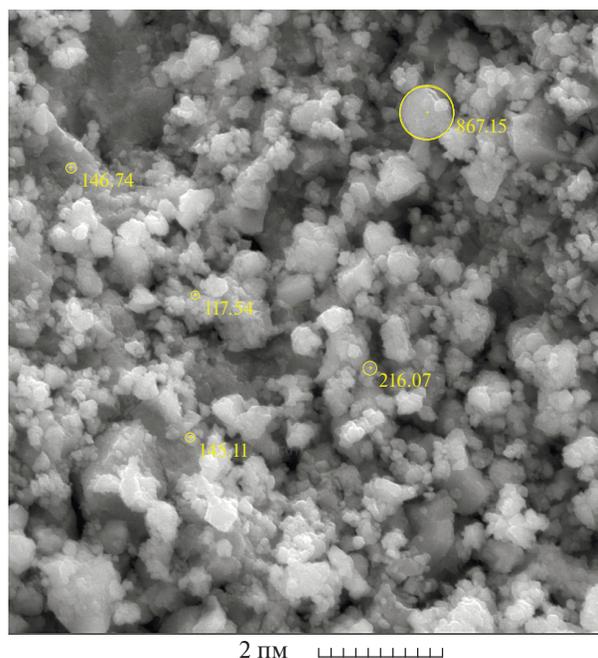


Рис. 1. Изображение  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  на электронном микроскопе Mira 3LMU, Tescan; числа – значения диаметров частиц, нм.

Рентгенофазовый анализ наноструктурированного  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  проводился на дифрактометре ДРОН-2.0. Условия съемки:  $U = 30$  кВ,  $J = 10$  мА, скорость вращения счетчика – 20 об/мин, диапазон шкалы – 1000 импульс/с, постоянная времени  $\tau = 5$  с, интервал углов  $2\theta$  – от  $10^\circ$  до  $90^\circ$ . Интенсивность дифракционных максимумов определялась по 100-балльной шкале. Снятие данных для рентгенограммы проводилось аналитическим методом [6]. Пикнометрическая плотность определялась согласно [7]. На основании рентгенограммы установлено, что наноструктурированный  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $a = 13.69 \pm 1.78 \text{ \AA}$ ,  $V^\circ = 2564.6 \pm 5.35 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $V_{\text{эл.яч}}^\circ = 641.15 \pm 1.34 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 4.43 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 4.41 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ .

Изобарная теплоемкость наноструктурированного  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  измерялась при 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Принцип и методика работы калориметра подробно изложены в [8, 9]. Измерительная схема прибора обеспечивает замер температуры в точках с шагом 25 К. Калориметр градуировался на основании определения тепловой проводимости тепломера путем проведения пяти параллельных экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Работа калориметра проверялась измерением теплоемкости  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в интервале 180–650 К с использованием в качестве охладителя жидкого азота и сравнением полученных результатов с новыми литературными данными по теплоемкостям  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [10]. В табл. 1 приведены сравнения теплоемкости  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (квалификации “ч. д. а.”, ТУ 6.09-426-75), измеренные на калориметре [11], с данными [10]. Результаты показывают хорошее согласие данных – в

пределах 3–4% (табл. 1). Для каждого осредненного значения удельной теплоемкости из пяти параллельных экспериментов определялось среднеквадратичное отклонение ( $\bar{\delta}$ ), а для осредненных значений мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности [9]. Предельная погрешность определения теплоемкости, согласно паспортным данным, равна  $\pm 10.0\%$ . Погрешности коэффициентов в уравнениях зависимости  $C_p^\circ \sim \sim f(T)$  определялись осреднением средних случайных погрешностей экспериментальных значений теплоемкостей.

Исследование электрофизических свойств проводилось по методике [12], т.е. измерением электроемкости медно-цинкового манганита на серийном приборе LCR-781 (Тайвань) при рабочих частотах 1, 5 и 10 кГц через 10 К в интервале 293–483 К. Точность измерения электроемкости, относительной диэлектрической проницаемости и электросопротивления, согласно паспортным данным прибора, равна  $\pm 0.05\%$  [13]. Предварительно изготавливался плоскопараллельный образец в виде диска диаметром 10 мм и толщиной 5–6 мм со связующей добавкой. Прессование проводилось под давлением 20 кг/см<sup>3</sup>. Полученный диск обжигался в силитовой печи при температуре 673 К в течение 6 ч. Затем диск тщательно шлифовался с двух сторон.

Диэлектрическая проницаемость определялась по электроемкости образца. Для получения зависимости между электрической индукцией и напряженностью электрического поля использована схема Сойера–Тауэра. Ширины запрещенной зоны рассчитывалась по формуле

$$\Delta E = \frac{2kT_1T_2}{0.43(T_2 - T_1)} \lg \frac{R_1}{R_2},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $8.6173303 \times 10^{-5} \text{ эВ К}^{-1}$ ;  $R_1, R_2$  – сопротивление при  $T_1$  и  $T_2$ .

Для подтверждения достоверности полученных данных измерена диэлектрическая проницаемость стандартного вещества – титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  при частотах 1 и 5 кГц. Полученные значения диэлектрической проницаемости  $\text{BaTiO}_3$  при 293 К составляют 1296 (при 1 кГц) и 1220 (5 кГц) и удовлетворительно согласуются с рекомендованной величиной  $1400 \pm 250$  [14–16].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 и на рис. 2 приведены результаты калориметрических исследований, из которых следует, что при 598 К на кривой зависимости  $C_p^\circ(T)$  для  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  наблюдается  $\lambda$ -образный аномальный скачок теплоемкости, вероятно, связанный с фазовым переходом II рода, обусловленным изменениями магнитных, электрофизических и др. характеристик. График на рис. 2 построен на основании экспериментальных данных по про-

**Таблица 1.** Сравнение значений теплоемкости  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используемого для проверки работы калориметра

T, К	$C_p^\circ(T)$ , Дж/(моль К)	
	[11]	[10]
180	44.50	43.83
230	64.86	61.18
250	70.37	67.08
280	77.07	74.82
300	76.31	79.41
350	86.49	88.86
400	94.12	95.21
450	100.26	101.8
500	105.47	106.1
550	110.09	109.7
600	114.29	112.5
650	118.20	114.9

**Таблица 2.** Экспериментальные значения теплоемкостей  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$ 

$T, \text{K}$	$C_p^\circ(T) \pm \delta, \text{Дж}/(\text{г К})$	$C_p^\circ(T) \pm \Delta, \text{Дж}/(\text{моль К})$
298.15	$0.4841 \pm 0.0139$	$222 \pm 18$
323	$0.4873 \pm 0.0084$	$224 \pm 11$
348	$0.5638 \pm 0.0068$	$259 \pm 9$
373	$0.5830 \pm 0.0171$	$267 \pm 22$
398	$0.6181 \pm 0.0144$	$284 \pm 18$
423	$0.6589 \pm 0.0150$	$302 \pm 19$
448	$0.7040 \pm 0.0134$	$323 \pm 17$
473	$0.7633 \pm 0.0124$	$350 \pm 16$
498	$0.7998 \pm 0.0096$	$367 \pm 12$
523	$0.8063 \pm 0.0159$	$370 \pm 20$
548	$0.8205 \pm 0.0163$	$376 \pm 21$
573	$0.8300 \pm 0.0163$	$381 \pm 21$
598	$0.8617 \pm 0.0140$	$395 \pm 18$
623	$0.8058 \pm 0.0110$	$370 \pm 14$
648	$0.8301 \pm 0.0151$	$381 \pm 19$
673	$0.8652 \pm 0.0125$	$397 \pm 16$

грамме “КОМПАС-3D LT”. С учетом температуры фазового перехода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости медно-цинкового манганита, которые описываются следующими полиномами [Дж/(моль К)]:

$$C_{p(1)}^\circ = (337 \pm 17) + (166.0 \pm 8.6) \times 10^{-3} T - (145.9 \pm 7.6) \times 10^5 T^{-2} \quad (298.15\text{--}598 \text{ К}),$$

$$C_{p(2)}^\circ = (1009 \pm 52) + (1026.4 \pm 53.3) \times 10^{-3} T \quad (598\text{--}623 \text{ К}),$$

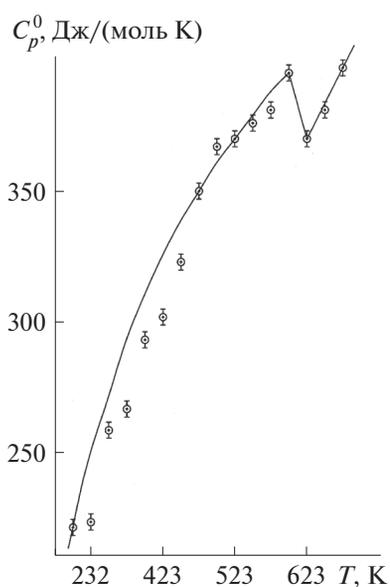
$$C_{p(3)}^\circ = (30 \pm 2) + (544.6 \pm 28.3) \times 10^{-3} T \quad (623\text{--}673 \text{ К}).$$

Стандартная теплоемкость  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  рассчитана также по методу ионных инкрементов [17] и по правилу Коппа–Неймана [18] и полученные значения равны соответственно 232.3 и 230.1 Дж/(моль К), которые согласуются с экспериментальной величиной 222 Дж/(моль К) с точностями 4.4 и 3.5%.

В связи с тем, что технические характеристики калориметра не позволяют рассчитать стандартную энтропию  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  непосредственно из экспериментальных данных по теплоемкости, ее значение вычислялось с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [17] по схеме:

$$S^\circ(298.15, \text{LaCaCuZnMnO}_6) = S^i(\text{La}^{3+}) + S^i(\text{Ca}^{2+}) + S^i(\text{Cu}^{2+}) + S^i(\text{Zn}^{2+}) + S^i(\text{Mn}^{3+}) + 6S^i(\text{O}^{2-}),$$

где  $S^i$  – ионные энтропийные инкременты. При расчете по данной схеме используются энтропийные инкременты следующих ионов [Дж/(моль К)]:  $S^i(\text{La}^{3+}) = 40.4$ ,  $S^i(\text{Ca}^{2+}) = 32.0$ ,  $S^i(\text{Cu}^{2+}) = 36.5$ ,  $S^i(\text{Zn}^{2+}) = 34.2$ ,  $S^i(\text{Mn}^{3+}) = 34.7$ ,  $S^i(\text{O}^{2-}) = 11.7$  [17].

**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$ .

**Таблица 3.** Значения термодинамических функций  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$

$T, \text{K}$	$S^\circ(T) \pm \Delta, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta, \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi^{\text{xx}}(T) \pm \Delta, \text{Дж}/(\text{моль К})$
298.15	$248 \pm 7$	—	$248 \pm 20$
300	$249 \pm 21$	$447 \pm 20$	$248 \pm 20$
350	$288 \pm 24$	$13040 \pm 690$	$251 \pm 21$
400	$327 \pm 27$	$27790 \pm 1460$	$258 \pm 21$
450	$366 \pm 30$	$44120 \pm 2320$	$268 \pm 22$
500	$403 \pm 33$	$61660 \pm 3240$	$280 \pm 23$
550	$438 \pm 36$	$80220 \pm 4220$	$292 \pm 24$
600	$472 \pm 39$	$99630 \pm 5240$	$306 \pm 25$
650	$502 \pm 41$	$118580 \pm 6240$	$320 \pm 26$
675	$517 \pm 43$	$128360 \pm 6750$	$327 \pm 27$

Рассчитанное таким образом значение  $S^\circ(298.15, \text{LaCaCuZnMnO}_6) = 248 \pm 7.0 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ .

На основании экспериментальных данных по теплоемкостям и расчетного значения стандартной энтропии вычислены температурные зависимости  $C_p^\circ(T)$  и термодинамических функций  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$  и  $\Phi^{\text{xx}}(T)$   $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  (табл. 3).

Исследование температурной и частотной зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$

наноструктурированного  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  показывает очень большие значения. Так, при 483 К  $\epsilon$   $\text{LaCaCuZnMnO}_6$ , равные  $5.53 \times 10^8 \pm 2.76 \times 10^5$  (при 1 кГц),  $4.1 \times 10^7 \pm 2.05 \times 10^4$  (5 кГц) и  $1.29 \times 10^7 \pm 6.45 \times 10^3$  (10 кГц), превышают аналогичные характеристики эталонного  $\text{BaTiO}_3$  при 483 К в 256339 раз (при 1 кГц), в 19522 раз (5 кГц) и в 6145 раз (10 кГц) (табл. 4). В табл. 4 собраны температурные зависимости электросопротивления и диэлектрической проницаемости при частоте 1 кГц.

**Таблица 4.** Электрофизические характеристики  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$

$T, \text{K}$	$C, \text{нФ}$	$R, \text{Ом}$	$\epsilon$	$\lg \epsilon$	$\lg R [\text{Ом}]$
293	7.804	337500	67399	4.83	5.53
303	8.2832	320200	71538	4.85	5.51
313	9.0174	293900	77879	4.89	5.47
323	10.634	257000	91841	4.96	5.41
333	12.788	220900	110444	5.04	5.34
343	18.859	176100	162876	5.21	5.25
353	30.879	138300	266687	5.43	5.14
363	46.445	110900	401123	5.60	5.04
373	90.926	79060	785283	5.90	4.90
383	174.08	56930	1503444	6.18	4.76
393	349.36	39130	3017251	6.48	4.59
403	572.22	28530	4941984	6.69	4.46
413	1195.7	19240	10326676	7.01	4.28
423	2237.1	13410	19320738	7.29	4.13
433	4152.9	9478	35866566	7.55	3.98
443	7630.2	6861	65898305	7.82	3.84
453	12390	5161	107006369	8.03	3.71
463	22183	3734	191583720	8.28	3.57
473	35339	2832	305205657	8.48	3.45
483	64081	2012	553436252	8.74	3.30

Большие значения диэлектрической проницаемости  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  при 483 К могут обуславливаться, согласно [19], высокими диэлектрическими потерями. В работе [4] установлены гигантские значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 10^5\text{--}10^6$ ) для керамики  $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$  и природу этого явления авторы также объясняют в рамках теории эффекта Максвелла–Вагнера, согласно которому в области промежуточных частот диэлектрические потери велики, так как период колебаний напряженности электрического поля сопоставим со временем релаксации поверхностной поляризации. В рассматриваемом случае исследуемая область находится в пределах 1–10 кГц, которую можно отнести к промежуточным частотам.

Следует отметить, корректность и достоверность полученных результатов подтверждаются точностью работы прибора LCR-781 ( $\pm 0.05\%$ ) и удовлетворительным согласием  $\epsilon$  стандартного вещества  $\text{BaTiO}_3$ , полученного на данной установке с его рекомендованной величиной.

Температурная зависимость электросопротивления показывает полупроводниковый характер проводимости в исследованном интервале температур. Ширина запрещенной зоны равна 0.49 эВ, и  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$  можно отнести к узкозондовым полупроводникам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены наноструктурированные частицы медно-цинкового манганита лантана и кальция состава  $\text{LaCaCuZnMnO}_6$ . В интервале температур 298.15–673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости, где при 598 К обнаружен фазовый переход II рода. При 298.15–675 К вычислены температурные зависимости термодинамических функций.

При 293–483 К и частотах 1, 5, 10 кГц исследованы диэлектрическая проницаемость и электросопротивление. Результаты показывают, что полученный материал представляет интерес для микроэлектроники и микроконденсаторной технологии.

Исследование профинансировано Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № ИРН АР08855601).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов //

Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 45. № 4. С. 10.

2. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Перышков Д.В. и др. Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и манганитов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 954.
3. Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Белоусова О.В. и др. Ферромагнитные наночастицы  $\text{Zn/ZnO}$  // Неорг. материалы. 2014. Т. 50. № 4. С. 399.
4. Ерин Ю. Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости // Химия и химика. 2009. № 1. С. 16.
5. Солин Н.И., Наумов С.В. Магнитные и электрические свойства слаболегированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$  с недостатком марганца // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. Вып. 1. С. 166.
6. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. 232 с.
7. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкости и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
8. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
9. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: АЗ “Эталон”, 1986. 48 с.
10. Бодряков В.Ю., Быков А.А. Корреляционные характеристики температурного коэффициента объемного расширения и теплоемкости корунда // Стекло и керамика. 2015. № 2. С. 30.
11. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Термодинамические характеристики кобальто(никелито)-купрато-манганитов  $\text{LaSrCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaSrNiCuMnO}_6$  // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 208.
12. Окадаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 327 с.
13. Руководство по эксплуатации. Измеритель RLC (LCR-781). М.: ЗАО “ПриСТ”, 2012. С. 3.
14. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
15. Вевцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
16. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
17. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
18. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Спр. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
19. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М.: Мир, 1970. 352 с.

УДК 621.777, 778.073, 771.016; 539.434; 539.4.019.1

## ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЛАВА Ti–6Al–4V НАД $\beta$ -ПЕРЕХОДОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1010–1150°C И ВЫСОКИХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКОНОВ ГАРОФАЛО И ХЕНЗЕЛЯ–ШПИТТЕЛЯ

© 2022 г. Mohamed Ghat<sup>1, \*</sup>, A. Mohamed<sup>2, 3, \*\*</sup>, Ahmed S. Afify<sup>4</sup><sup>1</sup>Department of Industrial Engineering and Mathematical Sciences (DIISM),  
Università Politecnica delle Marche, Ancona, 60131 Italy<sup>2</sup>Chemistry Department, College of Science, Taibah University,  
Al-Madinah Al-Munawarah, 41477 Saudi Arabia<sup>3</sup>The Higher Institute of Optics Technology (HIOT), Heliopolis, Cairo, 17361 Egypt<sup>4</sup>Department of Basic Sciences, The Higher Institute for Engineering,  
Automotive Technology and Energy, New Heliopolis, Egypt

\*E-mail: m.ghat@pm.univpm.it

\*\*E-mail: addeck@taibahu.edu.sa

Поступила в редакцию 09.07.2020 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Проанализировано влияние параметров горячей деформации (температура деформации и скорость деформации) на предел текучести сплава Ti–6Al–4V. Феноменологическая модель, основанная на сочетании уравнений Гарофало и Хензеля–Шпиттеля, использовалась для получения достаточно точного описания кривых течения при температурах обработки от 1010 до 1150°C и скоростях деформации 100, 50, 10, 1, 0.1, 0.001 с<sup>-1</sup>. Горячая деформация достигается за счет динамического восстановления в  $\beta$ -фазе путем образования субзерен. Энергия активации динамического восстановления  $Q_{HW}$  составила 202 кДж/моль, а показатель степени напряжения  $n = 3.92$ . Анализ экспериментальных данных с помощью разработанной модели показывает отличный результат описания кривых течения.

DOI: 10.31857/S0040364422020181

### ВВЕДЕНИЕ

Сплав Ti–6Al–4V при малом весе обладает отличной коррозионной стойкостью, хорошей формемостью и отличными механическими свойствами [1, 2]. Сплав привлекает большое внимание как материал для инженерных применений, особенно в аэрокосмической и оборонной промышленности. Изучение текучести данного сплава при повышенной температуре необходимо для проектирования термомеханических параметров процесса, непосредственно влияющих на микроструктуру и механические свойства формируемой детали [3–6].

В процессе горячей штамповки на высокотемпературное деформационное поведение металлов и сплавов влияет очень сложная комбинация нескольких одновременно действующих механизмов. Хорошо известно, что поведение при горячей деформации чувствительно к термомеханическим параметрам, таким как температура деформации, скорость деформации  $\dot{\epsilon}$  и напряжение  $\epsilon$ . Механизмы деформации, такие как деформационное упрочнение, динамическое восстановление (ДВ) и динамическая рекристаллизация (ДРК), часто воз-

никают в металлах или сплавах во время горячей деформации. Для изучения процессов производства материалов из металла необходимо знать поведение этих материалов в широком диапазоне температур, скоростей деформации и испытаний на горячее сжатие или кручение.

Для оценки пластичности металлов исследователями предлагались различные методы [7–10]. Определяющие модели (модели для описания физических процессов) делятся на три широкие категории, включая 1) феноменологические модели, 2) физические модели, 3) описания с помощью искусственных нейронных сетей. Так, например, были разработаны определяющие уравнения для описания поведения деформационного упрочнения, ДВ и ДРК стали 42CrMo, сплава TiAl, стали 4340 и даже IN718 [11–16]. Феноменологические модели имеют относительно простые формы по сравнению с теоретическими моделями, и по этой причине они широко используются для описания деформационного поведения различных металлических материалов [17–21].

Химический состав Ti6Al4V, использованного в данном исследовании (мас. доля в %)

Al	V	Fe	C	H	O	Ti
6.33	4.00	0.20	0.03	0.004	0.17	По балансу

В последние годы многие исследователи изучали механизмы горячей деформации Ti-сплавов с  $\beta$ -структурой для анализа процесса деформации и эволюции микроструктуры. Например, Zhao и др. исследовали поведение и механизмы деформирования при горячей сжатии Ti-10V-2Fe-3Al в интервале температур 820–900°C [22], превышающих температуру фазового перехода. В [23] изучены высокотемпературные деформации сплава Ti-2Al-9.2Mo-2Fe со сплавом бора. Авторы проанализировали эволюцию микроструктуры и механизмы разупрочнения при горячей деформации. В [16] предложено унифицированное описание разупрочняющего поведения  $\beta$ - и  $\alpha$ - $\beta$ -Ti6Al4V при горячей деформации и обнаружено, что в  $\beta$ -фазе ДВ с последующей непрерывной динамической рекристаллизацией (нДРК) имеет место при высокой скорости деформации, а только ДВ – при низкой и средней скорости деформации.

С учетом предыдущих работ [16, 20, 24–26] целью настоящего исследования поставлено использование разработанной определяющей модели, основанной на сочетании уравнений Гарофало и Хензеля–Шпиттеля, для описания горячей деформации обработанного раствором Ti-6Al-4V в широком диапазоне температур и скоростей деформации в  $\beta$ -фазе. Кроме того, справедливость разработанного определяющего уравнения проверена во всем диапазоне температур и скоростей деформации.

## МЕТОДОЛОГИЯ

**Описание образца.** Химический состав исследуемого сплава приведен в таблице.

**Испытание на горячее сжатие.** Для этого материала  $\beta$ -переход близок к 1010°C. Размер двуконусных образцов составлял 24.6 мм в высоту и 15.96 мм в диаметре, как показано на рис. 1. Все образцы перед деформацией подвергались термообработке при 1100°C в течение 30 мин в печи для получения однофазной микроструктуры. После этого были проведены испытания на изотермическое сжатие при четырех температурах 1010, 1050, 1100 и 1150°C соответственно при скоростях деформирования 100, 50, 10, 1, 0.1 и 0.001 с<sup>-1</sup> с использованием испытательной машины с сервоприводом. Температура измерялась термопарой, установленной на образец. После деформации образцы закаливались в воде в течение ~15 с. Кривые напряжение–деформация ре-

гистрировались автоматически при изотермическом сжатии.

**Определяющие уравнения.** Характерные истинные кривые напряжение–деформация для сплава Ti-6Al-4V при различных условиях деформации показаны на рис. 2.

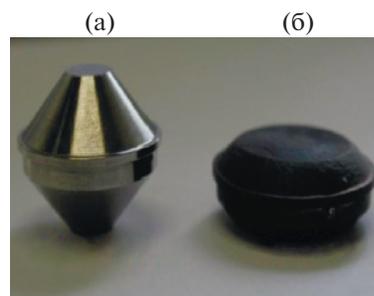


Рис. 1. Двуконусный образец до (а) и после (б) испытания на сжатие Ti-6Al-4V.

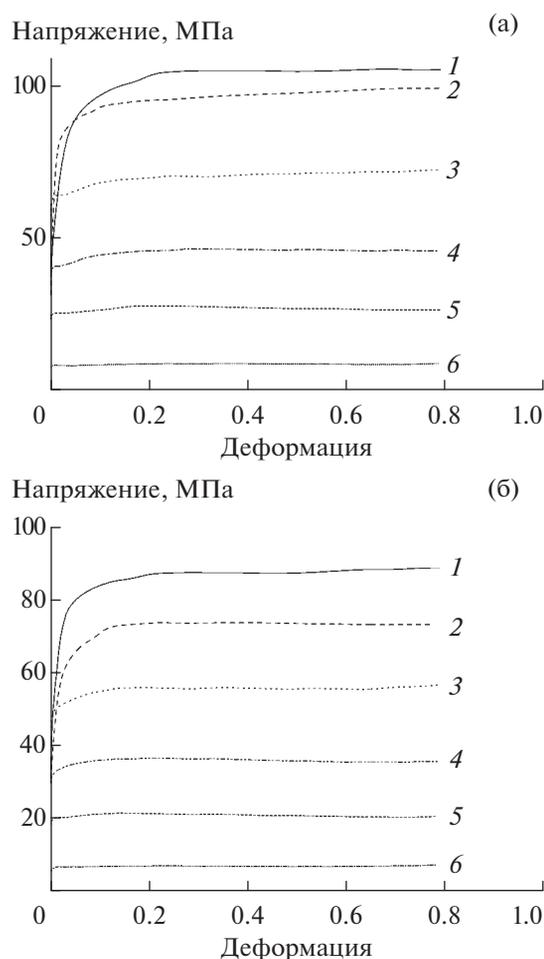


Рис. 2. Характерные кривые напряжение–деформация высокотемпературного течения сплава Ti-6Al-4V при различных условиях деформации сжатия: (а) 1050, (б) 1150°C; 1 –  $\dot{\epsilon} = 100$  1/с, 2 – 50, 3 – 10, 4 – 1, 5 – 0.1, 6 – 0.001.

Феноменологические уравнения использовались для описания взаимосвязи между напряжением течения, скоростью деформации и температурой. Уравнение типа Аррениуса является точным подходом к описанию отношений между пределом текучести, скоростью деформации и температурой деформации. Их можно описать следующими уравнениями [27]:

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma)^n \exp\left(-\frac{Q_{HW}}{RT}\right) (\alpha\sigma < 0.8),$$

$$\dot{\epsilon} = A \exp(\beta\sigma) \exp\left(-\frac{Q_{HW}}{RT}\right) (\alpha\sigma > 1.2), \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp\left(-\frac{Q_{HW}}{RT}\right) \text{ (весь диапазон),}$$

где  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации ( $c^{-1}$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $Q_{HW}$  – энергия активации горячей деформации ( $kJ \text{ моль}^{-1}$ );  $A$ ,  $\alpha$ ,  $n'$ ,  $\beta$  и  $n$  – константы, определяемые материалом. Среди различных феноменологических моделей комбинация уравнений Гарофало и Зинера–Холломона может использоваться для расчета пикового предела текучести в режиме горячей обработки в виде

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_{HW}}{RT}\right) = A \sinh(\alpha\sigma_p)^n. \quad (2)$$

На рис. 3 показаны значения скорости деформации в зависимости от пикового предела текучести, описываемого уравнением (1). Хорошая параллельность изотермических кривых получается при  $\alpha = 0.0154 \text{ МПа}^{-1}$ . В  $\beta$ -области численное значение показателя степени напряжения  $n$  равно 3.92.

Энергия активации является важным физическим параметром, и ее можно определить из среднего наклона зависимости  $\ln(\sinh)$  от  $(1/T)$ , как показано на рис. 4. При деформации 0.79 величина  $Q_{HW}$  составляла 202  $kJ \text{ моль}^{-1}$ . Это значение является промежуточным между энергией активации самодиффузии в чистом Ti (131  $kJ \text{ моль}^{-1}$ ) и наблюдаемым в аналогичном сплаве, испытанном в области  $\beta$ -перехода (270  $kJ \text{ моль}^{-1}$ ) [2]. Значение показателя степени  $n$  связано с перекрытием и скольжением дислокаций, характерным для таких явлений, как ДВ [26].

Параметр Зинера–Холломона можно определить по уравнению (2), как видно на рис. 5. Все значения пикового предела текучести выровнены по одной и той же прямой линии наклона, близкой к 4, как и ожидалось.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Изменение предела текучести в зависимости от напряжения, скорости деформации и температуры.** Недавно сочетание высокотемпературных испы-

Скорость деформации, 1/с

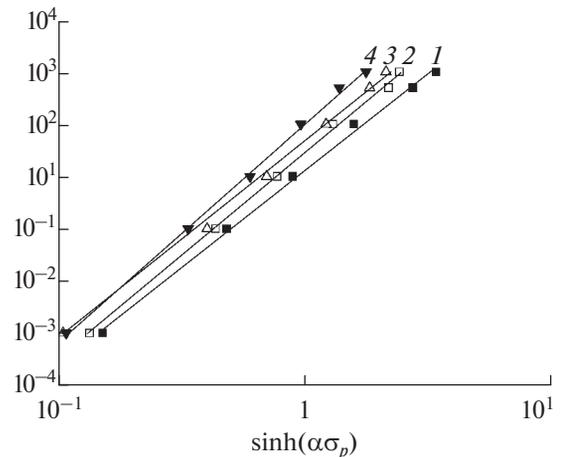


Рис. 3. Зависимости скорости деформации от пикового напряжения течения при  $\alpha = 0.0154 \text{ МПа}^{-1}$ : 1 – 1010°C, 2 – 1050, 3 – 1100, 4 – 1150.

таний и другого вычислительного подхода использовалось для моделирования высокотемпературного отклика сплава AA6082 [28]. Хензель и Шпиттель разработали уравнение для определяющей модели [29] в виде

$$\sigma = B \exp(m_1 T) \epsilon^{m_2} (\dot{\epsilon})^{m_3} \exp\left(\frac{m_4}{\epsilon}\right) (1 + \epsilon)^{m_5 T} \times \exp(m_7 \epsilon) (\dot{\epsilon})^{m_8 T} (T)^{m_9}, \quad (3)$$

где  $B$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$ ,  $m_5$ ,  $m_7$ ,  $m_8$  и  $m_9$  – параметры материала. Напряжение, скорость деформации и абсолютная температура нормируются в соответствующих единицах ( $\text{МПа}$ ,  $c^{-1}$  и  $K$ ), чтобы сделать  $B$  безразмерной константой. Поскольку дифференцирование уравнения (3) при постоянном напряжении дает зависящий от температуры постоянный наклон изотермической кривой в двойных логарифмических координатах, это уравнение приводит к степенной зависимости скорости деформации от приложенного напряжения с показателем экспоненты  $n = 1/(m_3 + m_8 T)$ . В режиме горячей обработки чувствительность предела текучести к скорости деформации уменьшается с увеличением скорости деформации. Таким образом, разработана новая определяющая модель [30] путем замены  $\sigma$  на  $\sinh(\alpha\sigma)$ , т.е.

$$\sinh(\alpha\sigma) = A \exp(m_1 T) \epsilon^{m_2} (\dot{\epsilon})^{m_3} \times \exp\left(\frac{m_4}{\epsilon}\right) (1 + \epsilon)^{m_5 T} \exp(m_7 \epsilon). \quad (4)$$

Параметр  $m_8$  опущен, так как предполагается, что при данной деформации показатель степени  $n$  не должен зависеть от температуры, т.е.  $m_8 = 0$ . Кроме того, для упрощения пренебрегается параметр  $m_9$ . На рис. 6 изображены модельные кривые, полученные по уравнению (4) после расчета раз-

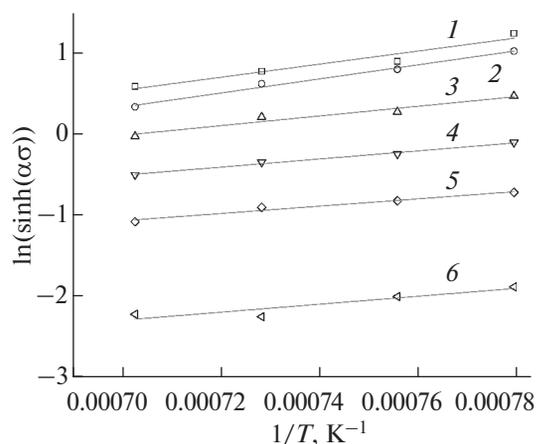


Рис. 4. Расчет энергии активации  $\ln(\sinh(\alpha\sigma))$  в зависимости от  $1/T$ : 1 –  $\dot{\epsilon} = 100$  1/с, 2 – 50, 3 – 10, 4 – 1, 5 – 0.1, 6 – 0.001.

личных параметров с помощью процедуры регрессии. Корреляция между экспериментальными данными и модельными кривыми действительно очень хорошая, кроме ранней стадии деформации (при низких скоростях деформации), когда наблюдается большое отклонение. В этом режиме модель “не успевает” реагировать на деформационное упрочнение сплава, что указывает на возможную разницу в механизмах деформации. Несмотря на наблюдаемые отклонения в режиме малых деформаций, точность модели в описании отклика материала по-прежнему можно считать более чем удовлетворительной, особенно учитывая простоту предложенного уравнения.

**Механизм деформации в  $\beta$ -фазе.** Изучено поведение горячей деформации сплава Ti–6Al–4V над  $\beta$ -фазой, установлено значение энергии активации (202 кДж/моль). При сравнении других результатов некоторых предыдущих исследований энергия активации находилась в пределах от 172 кДж/моль при 1000–1100°C и 0.01 с<sup>-1</sup> [4] до 376 кДж/моль при 1025–1075°C и 0.001 с<sup>-1</sup> [31]. Большое значение  $Q_{HW}$  сигнализирует о сильном упрочнении и снижении пластичности. Данное более высокое значение может быть связано с влиянием легирующих элементов, которые закрепляют движение дислокаций и границ зерен.

ДВ наблюдалось при высокой температуре для материалов с высоким дефектом упаковки, за которым следует нДРК с увеличением деформации, поэтому принято, что преобладающим механизмом разупрочнения  $\beta$ -фазы является ДВ. Следовательно, для большинства сплавов Ti–6Al–4V механизм разупрочнения четко не установлен, и одни авторы сообщали, что это прерывистая динамическая рекристаллизация, а другие – ДВ [16]. В пользу ДВ в  $\beta$ -фазе Ti–6Al–4V

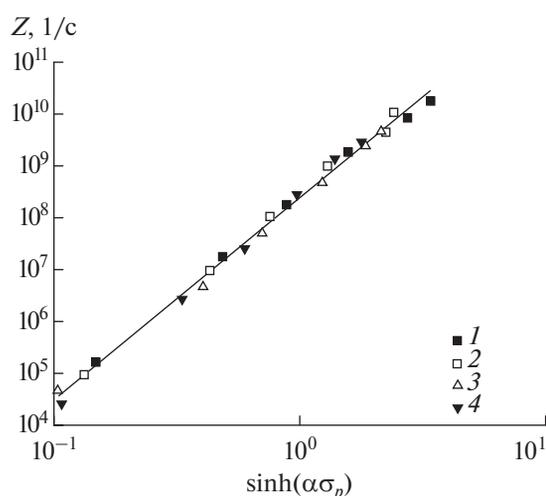


Рис. 5. Связь между пиковым напряжением и параметром Зинера–Холломона для рассчитанного пикового напряжения; испытание на сжатие: 1 – 1010°C, 2 – 1050, 3 – 1100, 4 – 1150.

свидетельствует образование субзерен и границ субзерен, что аналогично наблюдается в разбавленной  $\beta$ -фазе или почти  $\beta$ -титановых сплавах, таких как в Ti55531, где отсутствуют признаки прерывистой рекристаллизации в  $\beta$ -фазе [16]. В другом исследовании при более низких скоростях деформирования (0.001–0.002 с<sup>-1</sup>) ДВ и небольшая ДРК  $\beta$ -фазы являются основными микроструктурными характеристиками в интервале температур 1000–1050°C [32].

В предыдущих исследованиях допускалось, что испытания на кручение показывают большие деформации, где нДРК оказывает незначительное влияние, поскольку оно становится доминирующим только при больших деформациях [33].

Исследована микроструктура  $\beta$ -фазы сплава Ti–6Al–4V при 1030°C и 0.01 и 1 с<sup>-1</sup>. Во время деформации однородная субструктура деформировалась с малой скоростью  $\dot{\epsilon}$ , внутри  $\beta$ -зерна неоднородная разориентация наблюдалась при наибольшей скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  [16].

В настоящем исследовании разработанное определяющее уравнение было проверено путем сравнения смоделированного и экспериментального предела текучести (рис. 6). При низкой скорости деформации (0.001–0.1 с<sup>-1</sup>) и температуре деформации (1110–1150°C) ДВ является основной микроструктурной характеристикой  $\beta$ -фазы, которая вполне может описать горячую деформацию  $\beta$ -фазы сплава Ti–6Al–4V. Следовательно, в исследуемом сплаве нет ДРК, а только нДРК при больших деформациях.

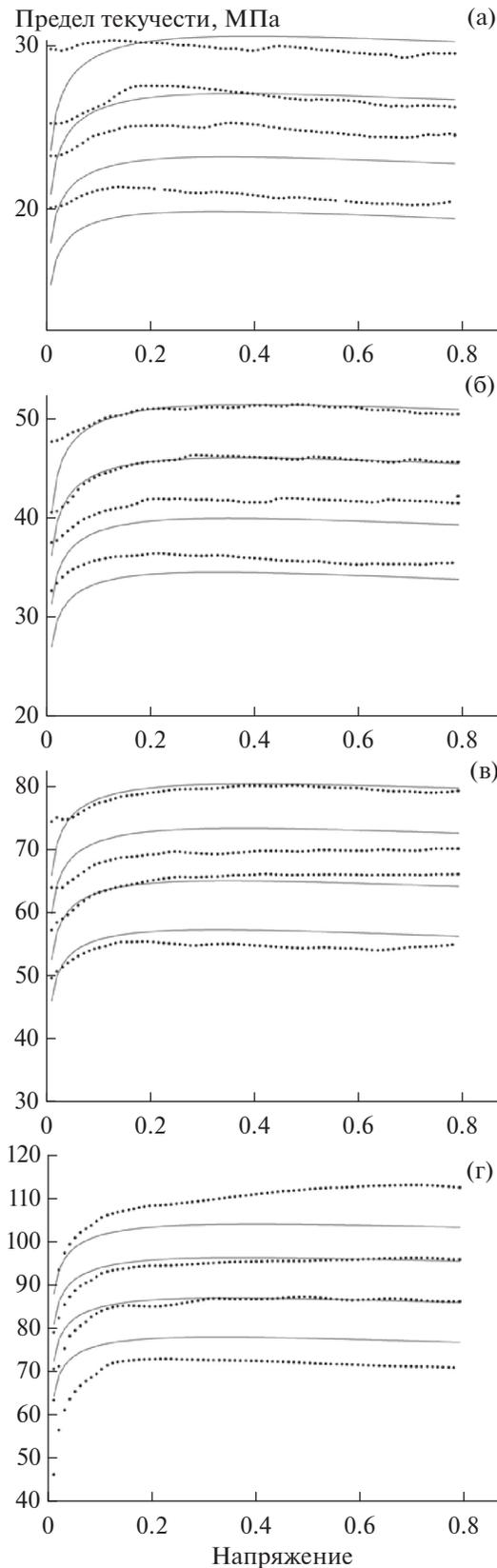


Рис. 6. Модель (сплошная линия) в сравнении с экспериментальной (пунктирная линия) кривой предела текучести при (а) 0,1, (б) 1, (в) 10, (г) 50 с<sup>-1</sup>.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе высокотемпературное деформационное поведение Ti–6Al–4V было исследовано с помощью испытаний на горячее сжатие в диапазоне температур от 1010 до 1150°С и скоростей деформации от 0.001 до 100 с<sup>-1</sup>. Исследуемый сплав в этом температурном режиме имел β-структуру.

На основе экспериментальных данных была разработана определяющая модель для описания высокотемпературного деформационного поведения исследуемого титанового сплава и сделаны следующие основные выводы.

1. Предел текучести Ti–6Al–4V увеличивался с увеличением скорости деформации и уменьшался с повышением температуры деформации, причем влияние деформации в определяющем уравнении для сплава Ti–6Al–4V (β-фаза) было учтено в модифицированном варианте уравнения Хензеля и Шпиттеля.

2. Зависимость пикового предела текучести от температуры и скорости деформации была описана с использованием классического феноменологического подхода, основанного на уравнениях Гарофало и Аррениуса, где в результате получена энергия активации высокотемпературной деформации, равная 202 кДж моль<sup>-1</sup>.

3. В области β-фазы ДВ может точно описать горячую деформацию, которая была основной микроструктурной характеристикой при низкой скорости (0.001–0.1 с<sup>-1</sup>) и температуре деформации (1110–1150°С), из чего можно сделать вывод об отсутствии ДРК в исследуемом сплаве, но наличии нДРК при больших деформациях. В будущем рекомендуется изучить и смоделировать горячую штамповку и микроструктурные характеристики титанового сплава, изготовленного на аддитивном производстве.

Авторы выражают благодарность Prof. Maria Cecilia Poletti (Technische Universität Graz, Austria) за вклад и обсуждение экспериментальных данных, а также Prof. Stefano Spigarelli и Assoc. Prof. M. El-Mehdedi.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poondla N., Srivatsan T.S., Patnaik A., Petraroli M. A Study of the Microstructure and Hardness of Two Titanium Alloys: Commercially Pure and Ti–6Al–4V // J. Alloys Compd. 2009. V. 486. P. 162.
2. Majorell A., Srivatsa S., Picu R.C. Mechanical Behavior of Ti–6Al–4V at High and Moderate Temperatures. Part I: Experimental Results // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 326. P. 297.
3. Bruschi S., Poggio S., Quadrini F., Tata M.E. Workability of Ti–6Al–4V Alloy at High Temperatures and Strain Rates // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 3622.
4. Seshacharyulu T., Medeiros S.C., Frazier W.G., Prasad Y.V.R.K. Microstructural Mechanisms During Hot Working of Commercial Grade Ti–6Al–4V with

- Lamellar Starting Structure // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 325. P. 112.
5. *Bontcheva N., Petrov P., Petzov G., Parashkevova L.* Finite Element Simulation of Strain Induced Austenite–Martensite Transformation and Fine Grain Production in Stainless Steel // Comput. Mater. Sci. 2007. V. 40. P. 90.
  6. *Park N.K., Yeom J.T., Na Y.S.* Characterization of Deformation Stability in Hot Forging of Conventional Ti–6Al–4V Using Processing Maps // J. Mater. Process. Technol. 2002. V. 130–131. P. 540.
  7. *Cai J., Wang K., Zhai P., Li F., Yang J.* A Modified Johnson–Cook Constitutive Equation to Predict Hot Deformation Behavior of Ti–6Al–4V Alloy // J. Mater. Eng. Perform. 2015. V. 24. P. 32.
  8. *Lund C.M., Steinberg D.J.* A Constitutive Model for Strain Rates from  $10^{-4}$  to  $10^6$  s $^{-1}$  // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 1528.
  9. *Luton M.J., Sellars C.M.* Dynamic Recrystallization in Nickel and Nickel–Iron Alloys During High Temperature Deformation // Acta Metall. 1969. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90049-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90049-2)
  10. *Zener C., Hollomon J.H.* Effect of Strain Rate upon Plastic Flow of Steel // J. Appl. Phys. 1944. <https://doi.org/10.1063/1.1707363>
  11. *Lin Y.C., Chen M.S., Zhong J.* Prediction of 42CrMo Steel Flow Stress at High Temperature and Strain Rate // Mech. Res. Commun. 35 (2008) P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2007.10.002>
  12. *Liang H., Guo H., Nan Y., Qin C., Peng X., Zhang J.* The Construction of Constitutive Model And Identification of Dynamic Softening Mechanism of High-temperature Deformation of Ti–5Al–5Mo–5V–1Cr–1Fe Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 615 (2014) P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.050>
  13. *Sajadifar S.V., Yapici G.G., Ketabchi M., Bemanizadeh B.* High Temperature Deformation Behavior of 4340 Steel: Activation Energy Calculation and Modeling of Flow Response // J. Iron Steel Res. Int. 20 (2013) P. 133. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(13\)60226-5](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(13)60226-5)
  14. *Thomas A., El-Wahabi M., Cabrera J.M., Prado J.M.* High Temperature Deformation of Inconel 718 // J. Mater. Process. Technol. 2006. V. 177. P. 469. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.04.072>
  15. *Ghat M., El Mehtedi M., Ciccarelli D., Paoletti C., Spigarelli S.* High Temperature Deformation of IN718 Superalloy: Use of Basic Creep Modelling in the Study of Nickel and Single-phase Ni-based Superalloys // Mater. High Temp. 2019. V. 36. P. 58. <https://doi.org/10.1080/09603409.2018.1456508>
  16. *Poletti C., Germain L., Warchomicka F., Dikovits M., Mische S.* Unified Description of the Softening Behavior of  $\beta$ -metastable and  $\alpha + \beta$  Titanium Alloys During Hot Deformation // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 651. P. 280. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.109>
  17. *Mirzadeh H., Cabrera J.M., Najafizadeh A.* Constitutive Relationships for Hot Deformation of Austenite // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 6441.
  18. *rong Cao J., dong Liu Z., chang Cheng S., Yang G., xin Xie J.* Constitutive Equation Models of Hot-Compressed T122 Heat Resistant Steel // J. Iron Steel Res. Int. 19 (2012. P. 53.
  19. *Lin Y.C., Xia Y.C., Chen X.M., Chen M.S.* Constitutive Descriptions for Hot Compressed 2124-T851 Aluminum Alloy Over a Wide Range of Temperature and Strain Rate // Comput. Mater. Sci. 2010. V. 50. P. 227.
  20. *Xiao M., Li F., Zhao W., Yang G.* Constitutive Equation for Elevated Temperature Flow Behavior of TiNiNb Alloy Based on Orthogonal analysis // Mater. Des. 2012. V. 35. P. 184.
  21. *Rajput S.K., Dikovits M., Chaudhari G.P., Poletti C., Warchomicka F., Pancholi V., Nath S.K.* Physical Simulation of Hot Deformation And Microstructural Evolution of AISI 1016 Steel Using Processing Maps // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 587. P. 291.
  22. *Zhao J., Zhong J., Yan F., Chai F., Dargusch M.* Deformation Behaviour and Mechanisms During Hot Compression at Supertransus Temperatures in Ti–10V–2Fe–3Al // J. Alloys Compd. 2017. V. 710. P. 616.
  23. *Chen R., Hui S.X., Ye W.J., Yu Y., Mi X.J., Lee D.G., Lee Y.T.* High-temperature Deformation Behaviors of Ti–2Al–9.2Mo–2Fe Alloy with Boron // Rare Met. 2017. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0908-7>
  24. *Cai J., Li F., Liu T., Chen B., He M.* Constitutive Equations for Elevated Temperature Flow Stress of Ti–6Al–4V Alloy Considering the Effect of Strain // Mater. Des. 2011. V. 32. P. 1144.
  25. *Reddy N.S., Lee Y.H., Park C.H., Lee C.S.* Prediction of Flow Stress in Ti–6Al–4V Alloy with an Equiaxed  $\alpha + \beta$  Microstructure by Artificial Neural Networks // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 492. P. 276.
  26. *Dikovits M., Poletti C., Warchomicka F.* Deformation Mechanisms in the Near- $\beta$  Titanium Alloy Ti–55531 // Metall. Mater. Trans. A. Phys. Metall. Mater. Sci. 2014. V. 45. 1586.
  27. *Li L.X., Lou Y., Yang L.B., Peng D.S., Rao K.P.* Flow Stress Behavior and Deformation Characteristics of Ti–3Al–5V–5Mo Compressed at Elevated Temperatures // Mater. Des. 2002. V. 23. P. 451.
  28. *Donati L., Segatori A., El Mehtedi M., Tomesani L.* Grain Evolution Analysis and Experimental Validation in the Extrusion of 6XXX Alloys by Use of a Lagrangian FE Code // Int. J. Plast. 2013. V. 46. P. 70.
  29. *Hensel A., Spittel T.* Kraft- und Arbeitsbedarf bildsamer Formgebungsverfahren. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978.
  30. *Spigarelli S., El Mehtedi M.* A New Constitutive Model for the Plastic Flow of Metals at Elevated Temperatures // J. Mater. Eng. Perform. 2014. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0779-5>
  31. *Momeni A., Abbasi S.M.* Effect of Hot Working On Flow Behavior of Ti–6Al–4V Alloy in Single Phase and Two Phase Regions // Mater. Des. 2010. V. 31. P. 3599.
  32. *Hu M., Dong L., Zhang Z., Lei X., Yang R., Sha Y.* A Novel Computational Method of Processing Map for Ti–6Al–4V Alloy and Corresponding Microstructure Study // Materials (Basel). 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11091599>
  33. *Tchein G.J., Jacquin D., Aldanondo E., Coupard D., Gutierrez-Orrantia E., Mata F.G., Lacoste E.* Analytical Modeling of Hot Behavior of Ti–6Al–4V Alloy at Large Strain // Mater. Des. 2019. V. 161. P. 114.

УДК 66.081.6

## ТЕРМИЧЕСКИЕ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПЛЕНОК ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЭФИРНЫХ СУБСТАНЦИЙ

© 2022 г. С. И. Лазарев<sup>1</sup>, Ю. М. Головин<sup>1</sup>, С. В. Ковалев<sup>2, \*</sup>, Д. Н. Коновалов<sup>1</sup>, С. И. Котенев<sup>1</sup><sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

\*E-mail: sseedd@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

В работе представлены результаты эволюции структуры фильтрационных пленок вида МФФК-3 и ПП-190 в процессе очистки эфирных субстанций. Методом термогравиметрии установлено, что уменьшение массы образцов рабочих пленок для МФФК-3 ~22%, а для ПП-190 18%, которое наблюдается при температурах ~130–265°C, обусловлено деструкцией полимерных молекул дренажного слоя в результате трансмембранного давления и диффузии эфирных субстанций. Для чистого образца мембраны МФФК-3 регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $T_{\max} = 247^\circ\text{C}$ , характерной для лавсана с энтальпией плавления  $\Delta H = 40$  кДж/кг, а для рабочего образца при  $T_{\max} = 249^\circ\text{C}$  с  $\Delta H = 19$  кДж/кг. Для чистого образца предварительного фильтра ПП-190 регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $T_{\max} = 160^\circ\text{C}$  с  $\Delta H = 68$  кДж/кг, а для рабочего образца при  $T_{\max} = 157^\circ\text{C}$  с  $\Delta H = 67$  кДж/кг. Объемная кристалличность пленок МФФК-3 и ПП-190 рабочих образцов по отношению к исходным, согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии, уменьшилась на 52 и 33% соответственно. Рентгеноструктурные данные указывают на изменения микроструктуры пленок рабочих образцов в межкристаллитной аморфной фазе в результате деформации ламелярных кристаллитов, при этом рентгеновская степень кристалличности пленки МФФК-3 уменьшилась на 12%, а ПП-190 на 9%. На кривых зависимости гидродинамической проницаемости фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190 от времени при различном трансмембранном давлении отмечены четыре характерных периода, где формируются гелевые сгустки на мембране МФФК-3, которые существенно влияют на процесс баромембранного разделения, а предварительный фильтр ПП-190 засоряется.

DOI: 10.31857/S0040364422030012

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования в области науки о материалах востребованы и актуальны, что подтверждается современными и многочисленными работами научно-исследовательских институтов и образовательных организаций высшего образования. Результаты создания новых и исследований уже имеющихся материалов находят свое применение в различных отраслях промышленности, а особенно в области химических технологий. Это создание катализаторов, сорбентов, мембран (пористых, ионообменных) и т.д. Изучение свойств подобных материалов современными методами исследования (термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгенодифрактометрия и др.) проницаемости необходимо проводить для прогнозирования их поведения при использовании при различных температурных, гидродинамических и других воздействиях.

В работе [1] методами рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что при повышении температуры отжига увеличиваются толщина ламелей, большой период и степень ориентации складчатых ламелей, что сопровождается ростом температуры и энтальпии плавления. Отмечено, что при повышении температуры отжига возрастает количество сквозных каналов.

В [2] с помощью термогравиметрического анализа и ДСК проведены исследования термостабильности композитных фильтрационных мембран с различным содержанием кератина и AgNP. Обнаружено, что присутствующий кератин в качестве легирующей примеси с полиамидом-6 (РА6) улучшает не только эффективность фильтрации воздуха, но и пропускание водяного пара через мембрану.

Авторами [3] с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и инфракрасной спектро-

**Таблица 1.** Характеристики фильтрационной пленки МФФК-3

Средний диаметр пор, мкм	Производительность по этиловому спирту, при $P = 0.05$ МПа $J$ , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , не менее	Материал микрофиллера мембраны	Точка пузырька по этанолу	Рабочее давление, кПа ( $\text{кгс}/\text{см}^2$ ), не менее	Максимальная температура, К	Диапазон pH
0.45	7500	Полиэтилентерефталат	56	0.56	353	1–13

**Таблица 2.** Характеристики фильтрационной пленки ПП-190

Эффективность удержания частиц, км		Начальная производительность по дистиллированной воде, при $P = 0.05$ МПа, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \text{ мин})$ , не менее	Материал фильтрационной мембраны	Максимальный перепад давления, МПа	Максимальная температура, К	Диапазон pH
не менее 98%	не менее 5%					
3	2	400	Полипропилен	0.5 при 293 К, 0.2 при 353 К	363	2–13

скопии исследовались морфология поверхности и антиадгезионные свойства фильтрационных мембран при бактериальном обрастании. При исследовании морфологии подтвердилось увеличение однородности поверхности, несмотря на то что после прививки серебра поверхность стала более гидрофобной.

В [4] представлен анализ транспортных характеристик и конформационных параметров мембран, полученных из двух полиамидов и полисульфонов. Выявлено, что введение сульфоновой группы вместо метиленовой в аминном компоненте полиимида приводит к повышению температуры стеклования полимерной мембраны, увеличению коэффициента проницаемости и снижению селективности мембран.

В [5] проведены экспериментальные исследования воздушно-сухих и водонасыщенных композиционных пленок вида УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95 методом ДСК. Доказано влияние температуры на конформационные изменения структурных и теплофизических характеристик. В образцах УАМ-50, УАМ-100 на границе раздела фаз возникает межфазный слой, указывающий на гидратацию полярных групп ацетатцеллюлозы и полиамида. Установлено, что в водонасыщенных образцах исследуемых мембран происходит уменьшение степени кристалличности.

Исследования морфологических и структурных свойств ацетатцеллюлозных пленок и полупроницаемых материалов с использованием методов электронной микроскопии, рентгенодифракции и термического анализа выполнены в статье [6]. Результаты исследований выявили, что фильтрационные мембраны обладают более рав-

номерным распределением пор по размерам, имеют высокую степень кристалличности и лучшую стойкость к температуре по сравнению с монолитными пленками из целлюлозного материала.

Анализ литературных данных [1–6] показывает необходимость исследования теплофизических, структурных и кинетических характеристик фильтрационных пленок наиболее информативными физическими методами. Это позволит объяснить и спрогнозировать механизм массо- и теплопереноса веществ в пограничном и поверхностном (активном) слоях полимерных фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190. Поэтому целью данной работы является исследование термических, рентгеноструктурных и кинетических характеристик фильтрационных пленок в процессе мембранной фильтрации эфирных субстанций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являются исходные и рабочие образцы коммерческих фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190 (производства ООО НПП “Технофильтр”, г. Владимир), характеристики которых представлены в табл. 1, 2 [7], а также смесь метилового эфира растительного масла (Э-фаза) и воды в соотношении 1 : 1 (объем – 5 л) – эфирная субстанция. Микрофильтрационная мембрана МФФК-3 изготовлена из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а фильтрационная мембрана ПП-190 из полипропилена (ПП).

Термические характеристики композитных пленок МФФК-3 и ПП-190 исследовались на анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SII Nano-

Technology Inc., Япония) в азотной среде. Температурная шкала и энтальпия плавления калибровались по стандартному образцу с использованием олова ( $T_{\max} = 231^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 59$  Дж/г).

Степень кристалличности определяется по соотношению

$$X_{\text{ДСК}} = \frac{\Delta H_{\text{экс}}}{\Delta H_{100\%}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{\text{экс}}$  – энтальпия, соответствующая плавлению исследуемого образца;  $\Delta H_{100\%}$  – энтальпия плавления полностью кристаллического полимера [8].

За энтальпии плавления 100%-кристаллического ПП и ПЭТФ приняты значения 146.5 кДж/кг, 120 Дж/г соответственно [9–11].

Рентгеноструктурные измерения выполнены в центре коллективного пользования научным оборудованием “ТГУ им. Г.Р. Державина” на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) по методу отражения при возбуждении длиной волны  $\lambda = 0.1542$  нм в интервале углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}45^\circ$ .

Рентгеновская степень кристалличности  $X_{\text{рск}}$  определена способом Аггарвала–Тилля [12]. Для этого дифрактограмма разделяется на кристаллическую и аморфную фазы проведением линии, соединяющей минимумы между двумя кристаллическими пиками во всем интервале углов дифракции. Область спектра с пиками (рефлексами) выше линии характеризует кристаллическую фазу, а область спектра, ограниченная линией и базисной прямой, связана с аморфной фазой. Деление площади под дифракционной кривой на аморфную (ам) и кристаллическую (кр) выполнено с помощью программы Origin 7.5. Значение  $X_{\text{рск}}$  вычисляется по формуле

$$X_{\text{рск}} = \frac{S_{\text{кр}}}{S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $S_{\text{кр}}$  – площадь кристаллических пиков и  $S_{\text{ам}}$  – площадь под кривой аморфной фазы определяются по дифракционной кривой, имп/(с град).

Для исследования гидродинамической проницаемости использовалась экспериментальная установка (без наложения постоянного электрического тока), подробно описанная в работе [13]. Коэффициент гидродинамической проницаемости рассчитывается по экспериментальным данным по следующей зависимости:

$$\alpha = \frac{V}{F_{\tau} P}, \quad (3)$$

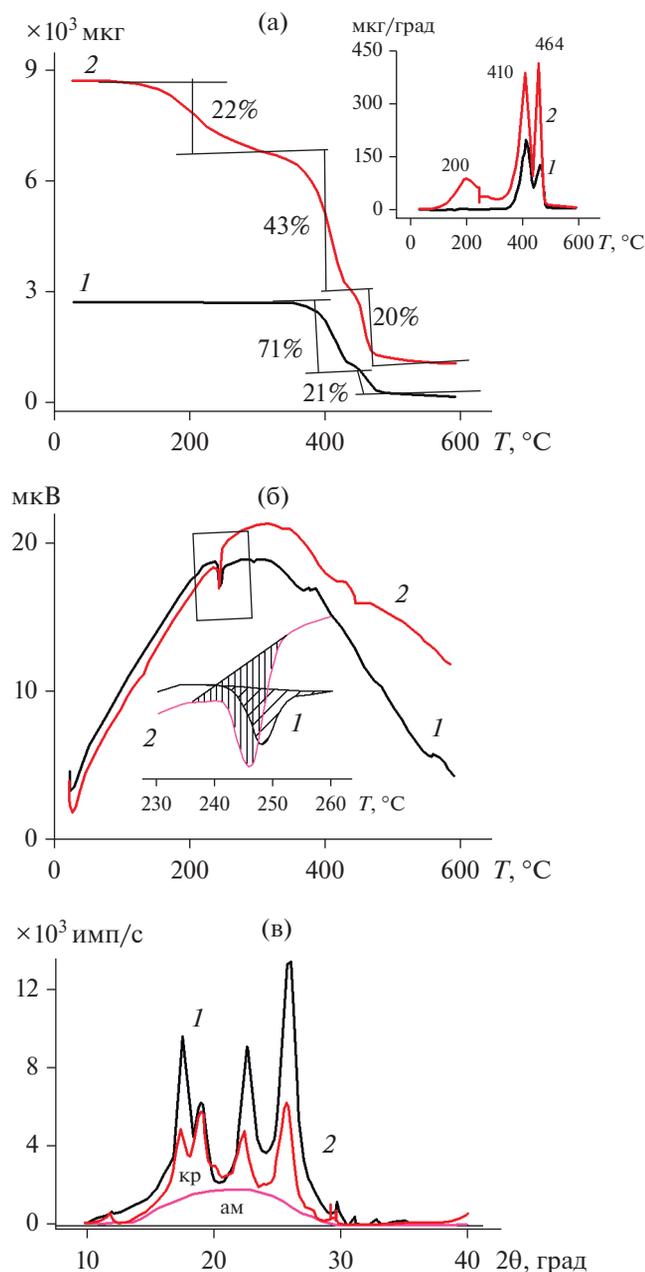
где  $V$  – объем собранного пермеата, м<sup>3</sup>;  $F_{\tau}$  – площадь рабочей поверхности пленки прямоугольного образца, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время проведения эксперимента, с;  $P$  – трансмембранное давление, МПа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На представленных кривых термогравиметрии (ТГ) для исходного образца МФФК-3 (рис. 1а, кривая 1) наблюдается двустадийный процесс термодеструкции в интервале температур от 410 до 470°C. При  $T_{\max} = 410^\circ\text{C}$  потеря массы составила 71%, а при  $T_{\max} = 464^\circ\text{C}$  – 21%, что свидетельствует о гетерогенной структуре образца, состоящего, согласно данным разработчика, из лавсана и полипропилена. В то же время у рабочего образца (рис. 1а, кривая 2) потеря массы происходит в три этапа: при  $T_{\max} = 200^\circ\text{C}$  на 22%, при  $T_{\max} = 410^\circ\text{C}$  на 43% и при  $T_{\max} = 464^\circ\text{C}$  на 20% от массы образца. Известно, что тепловые свойства полимеров зависят от молекулярной массы [14], а процессы деструкции в низкомолекулярных фазах начинаются при меньших температурах. Поэтому уменьшение на 22% массы рабочего образца при  $T_{\max} = 200^\circ\text{C}$ , скорее всего, свидетельствует о деструкции низкомолекулярных фракций лавсана, которые образуются в результате разрыва макромолекул в аморфных межкристаллитных областях под действием трансмембранного давления и высоких напряжений сдвига при диффузии эфирных масел [15–17].

Полная деструкция высокомолекулярных молекул лавсана и полипропилена происходит в интервале высоких температур от 410 до 470°C с общей потерей массы в 63% от массы образца. На кривой ДСК чистого образца мембраны МФФК-3 (рис. 1б, кривая 1) регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $T_{\max} = 247^\circ\text{C}$ , который обычно характерен для лавсана с энтальпией плавления  $\Delta H = 40$  кДж/кг. Для рабочего образца (рис. 1б, кривая 2) энтальпия плавления составила  $\Delta H = 19$  кДж/кг при  $T_{\max} = 249^\circ\text{C}$ . Значения термических и теплофизических параметров, полученных из термограмм: максимальной температуры деградации, энтальпии плавления и степени кристалличности образцов, приведены в табл. 3. Табличные данные свидетельствуют, что внешние факторы (транс-мембранное давление, диффузия эфирных масел) существенно влияют на объемные параметры образцов мембраны. Наблюдается уменьшение энтальпии плавления и степени кристалличности на 50%, а, следовательно, деструкция происходит не только в аморфной, но и в кристаллической фазах дренажной подложки мембраны МФФК-3.

Отмеченные факты эволюции структуры образца рабочей пленки находят подтверждения в рентгеноструктурных исследованиях. Дифрактограммы пленок исходного и рабочего образцов мембраны МФФК-3 (рис. 1в) обнаруживают повышенную пиковую интенсивность при углах  $2\theta \approx 17.23^\circ, 22.24^\circ, 25.41^\circ$  на фоне аморфного гало, характерные для рефлексов первого порядка от кристаллографических плоскостей (010), (100) и



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости для пленки МФФК-3, полученные методами термогравиметрии (а), дифференциально-сканирующей калориметрии (б), рентгеноструктурного анализа (в): 1 – исходная, 2 – рабочая.

(110) элементарной ячейки лавсана, согласно [18, 19], и при угле  $2\theta \approx 19.1^\circ$  от кристаллографической плоскости (10–3) [20]. При этом на дифрактограммах заметны рефлексы при углах  $2\theta = 29.6^\circ$  и  $31.1^\circ$ , совпадающие с кристаллографической текстурой ПП-матрицы [21, 22].

На спектрограмме рабочего образца можно отметить падение общей пиковой интенсивности рефлексов с увеличением диффузного гало, сме-

щенного в область малых углов дифракции и увеличение интенсивности рефлекса при угле  $2\theta \approx 19.1^\circ$ . Подобные изменения в соответствии с формальной логикой свидетельствуют об эволюции кристаллографической текстуры. Для анализа ориентации кристаллитов в композитной пленке МФФК-3 проведен сравнительный анализ нормированных пиковых интенсивностей по отношению к сумме пиковых интенсивностей четырех основных рефлексов, зафиксированных на дифрактограмме. Числовые значения микроструктурных параметров и рентгеновская степень кристалличности  $X_{\text{рск}}$  сведены в табл. 4.

Из табличных данных следует, что отношение пиковых интенсивностей рабочего и исходного образцов мембраны МФФК-3 для кристаллографических плоскостей (100), (010), (110) изменилось на  $\sim 20\%$ . Падение пиковых интенсивностей практически на одинаковую величину свидетельствует об уменьшении степени кристалличности пленки. В то же время для дифракционного угла  $2\theta \approx 19.1^\circ$  это соотношение увеличилось на 40%. Увеличение пиковой интенсивности при угле  $19.1^\circ$  указывает, скорее всего, на деформацию кристаллитов перпендикулярно кристаллографической оси с элементарной ячейки. Это может свидетельствовать о влиянии трансмембранного давления на преимущественную ориентацию макромолекул в плоскости пленки [23].

Таким образом, можно утверждать, что трансмембранное давление инициирует в композитной пленке МФФК-3 деформацию кристаллитов полимерной ПЭТФ-матрицы.

ПП является синтетическим термопластичным полимером и относится к группе неполярных полиолефинов. Кристаллическая фаза состоит из макромолекул изотактического ПП, а в аморфную фазу входят макромолекулы как изотактического, так и атактического ПП. Известно, что  $\alpha$ -фаза является доминирующей кристаллической модификацией ПП. Номинальная температура плавления находится в диапазоне от 160 до 175°C, а деградация происходит выше 350°C [12, 24, 25].

На представленных кривых ТГ для исходного образца ПП-190 (рис. 2а, кривая 1) наблюдается одностадийный процесс термодеструкции в интервале температур от 420 до 470°C при  $T_{\text{max}} = 431^\circ\text{C}$ . Общая потеря массы составила 100%, что свидетельствует о гомогенной структуре образца. В то же время у рабочего образца (рис. 2а, кривая 2) потеря массы происходит в два этапа: при  $T_{\text{max}} = 220^\circ\text{C}$  на 18% и при  $T_{\text{max}} = 442^\circ\text{C}$  на 79% от массы образца. Известно, что тепловые свойства полимеров зависят от молекулярной массы [14], а процессы деструкции в низкомолекулярных фазах начинаются при меньших температурах. Поэтому уменьшение на 18% массы рабочего

**Таблица 3.** Данные анализа кривых ТГ и ДСК

Параметры		МФФК-3		ПП-190	
		исходный образец	рабочий образец	исходный образец	рабочий образец
Параметры по термостабильности	$T_{\max 1}, ^\circ\text{C}$	410	200	431	220
	$\Delta m_1, \%$	71	22	100	18
	$T_{\max 2}, ^\circ\text{C}$	464	410	–	442
	$\Delta m_2, \%$	21	43	–	79
	$T_{\max 3}, ^\circ\text{C}$	–	464	–	–
	$\Delta m_3, \%$	–	21	–	–
Данные по ДСК	$\Delta H, \text{кДж/кг}$	40	19	68	46
	$X_{\text{ДСК}}, \%$	33	16	67	45

**Таблица 4.** Приведенные значения пиковых интенсивностей и рентгеновская степень кристалличности

Параметры		Кристаллографические параметры				$X_{\text{рск}}, \%$	
МФФК-3	Угл. дифрак. (град)	26.1	22.7	17.7	19.1		
	Кристалл. плоск.	(100)	(110)	(010)	(10-3)		
	Исходная $I_{\text{отн}}$	0.35	0.24	0.25	0.16		67
	Рабочая $I_{\text{отн}}$	0.29	0.22	0.21	0.27		59
ПП-190	Угл. дифрак. (град)	21.3	18.3	16.6	14.3		
	Кристалл. плоск.	(111)	(130)	(040)	(110)		
	Исходная $I_{\text{отн}}$	0.32	0.44	0.78	1		47
	Рабочая $I_{\text{отн}}$	0.5	0.62	0.92	1		43

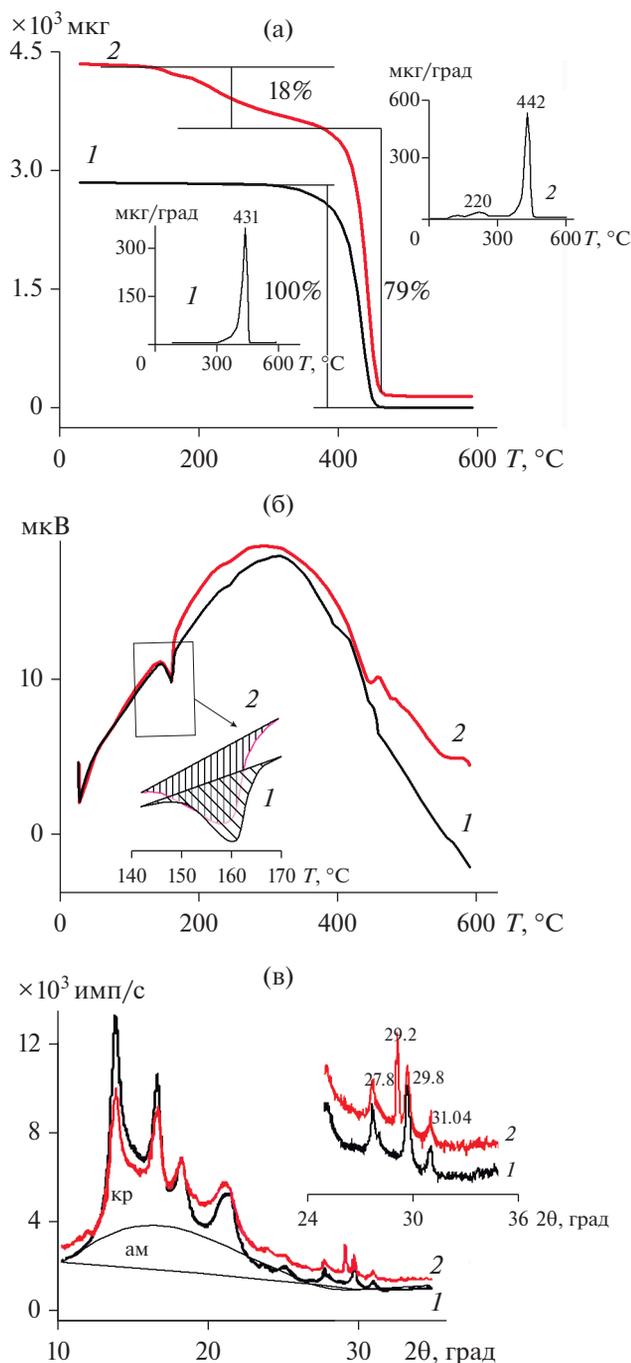
образца при  $T_{\max} = 220^\circ\text{C}$ , скорее всего, свидетельствует о деструкции низкомолекулярных фракций ПП, которые образуются в результате разрыва макромолекул в аморфных межкристаллитных областях под действием трансмембранного давления и высоких напряжений сдвига при диффузии эфирных масел [15–17].

Полная деструкция высокомолекулярных молекул ПП происходит на второй стадии с потерей 79% массы образца при  $T_{\max} = 442^\circ\text{C}$ .

На кривых ДСК чистого образца предварительного фильтра ПП-190 (рис. 2б, кривая 1) регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $160^\circ\text{C}$ , который обычно характерен для ПП с энтальпией плавления  $\Delta H = 68 \text{ кДж/кг}$ . Энтальпия плавления рабочего образца (рис. 2б, кривая 2) составила  $\Delta H = 67 \text{ кДж/кг}$  при  $T_{\max} = 157^\circ\text{C}$ . Изменение температуры плавления на  $3^\circ\text{C}$  свидетельствует об уменьшении кристаллитов. Значения термических и теплофизических параметров (табл. 3) свидетельствуют, что внешние факторы (трансмем-

бранное давление, диффузия эфирных масел) практически не влияют на энтальпию плавления и степень кристалличности, а деструкция происходит лишь в аморфной фазе ПП-матрицы.

Микроструктурные изменения в исходном и рабочем образцах предварительного фильтра ПП-190 исследовались методами дифракции рентгеновского излучения. На дифрактограммах видно, что как в исходном, так и в рабочем образцах полипропилена наблюдаются на фоне аморфного гало сравнительно узкие кристаллографические рефлексы с одинаковыми дифракционными углами  $2\theta = 13.8^\circ, 16.6^\circ, 18.3^\circ, 21.3^\circ, 25.1^\circ, 27.8^\circ, 29.8^\circ$ , которые соответствуют кристаллитам доминирующей моноклинной  $\alpha$ -фазы изотактического ПП [21, 22]. Тем не менее на рентгенограмме рабочего образца можно заметить некоторое перераспределение интенсивностей рефлексов и появление дифракционного пика при  $2\theta = 29.2^\circ$ , что, очевидно, указывает на переориентацию ламелярных кристаллитов. Следует подчеркнуть, что на интенсивность рефлексов в рентгено-



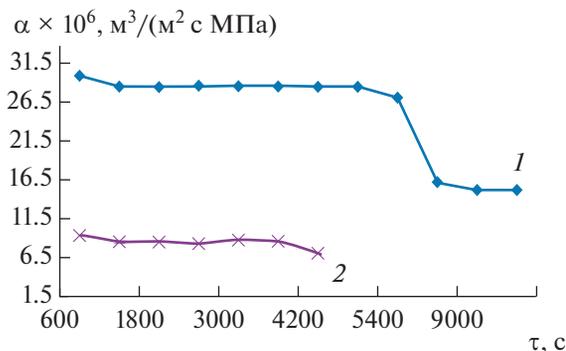
**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости для пленки ПП-190, полученные методами термогравиметрии (а), дифференциально-сканирующей калориметрии (б), рентгеноструктурного анализа (в): 1 – исходная, 2 – рабочая.

структурных исследованиях влияет ориентация кристалла. В общем случае, если  $a$ -,  $b$ - или  $c$ -оси кристаллов ориентируются перпендикулярно поверхности исследуемого образца, интенсивность отражения от плоскостей  $(h00)$ ,  $(0k0)$  или  $(00l)$  увеличивается.

Эволюция молекулярной ориентации в образцах предварительного фильтра ПП-190 оценивалась по приведенным пиковым интенсивностям рефлексов при  $2\theta = 13.8^\circ, 16.6^\circ, 18.3^\circ, 21.3^\circ$ , соответствующих кристаллографическим плоскостям с индексами  $(110)$ ,  $(040)$ ,  $(130)$ ,  $(111)$ , относительно самого интенсивного рефлекса  $2\theta = 13.8^\circ$  ( $110$ ) (табл. 4). Анализ показал, что дифракционная картина исходного образца (рис. 2в, кривая 1) характеризуется меньшей приведенной интенсивностью, чем рабочего образца (рис. 2в, кривая 2): при  $2\theta = 16.6^\circ$  от 0.78 до 0.92, при  $2\theta = 18.3^\circ$  от 0.44 до 0.62 и при  $2\theta = 21.3^\circ$  от 0.33 до 0.5 соответственно (табл. 4). Это свидетельствует о том, что в рабочем образце кристаллиты ПП в результате конформации ориентируются кристаллографической осью  $c$  предпочтительно перпендикулярно, а ламели почти параллельно плоскости мембраны. Подобная торсионная деформация ламелярных кристаллов происходит из-за ослабления или уменьшения числа “проходных” макромолекул аморфной фазы между кристаллическими областями, что согласуется с данными по потере массы при термогравиметрических исследованиях образцов ПП-пленки. Рентгеновская степень кристалличности уменьшилась от  $X_{\text{рск}} = 47\%$  для исходного образца до  $X_{\text{рск}} = 43\%$  для рабочего образца.

На рис. 3, 4 представлены зависимости гидродинамической проницаемости для фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190 от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении.

Анализ зависимости функции  $\alpha = f(\tau, P)$  мембранной системы (рис. 3) показал, что с увеличением продолжительности эксперимента по гидродинамической проницаемости пермеата мембраны МФФК-3 она снижается. Особенно четко это наблюдается в интервале времени от 600 до 1200 с при трансмембранном давлении, равном



**Рис. 3.** Зависимость гидродинамической проницаемости мембраны МФФК-3 от времени эксперимента при трансмембранном давлении  $P$ : 1 – 0.15 МПа, 2 – 0.5.

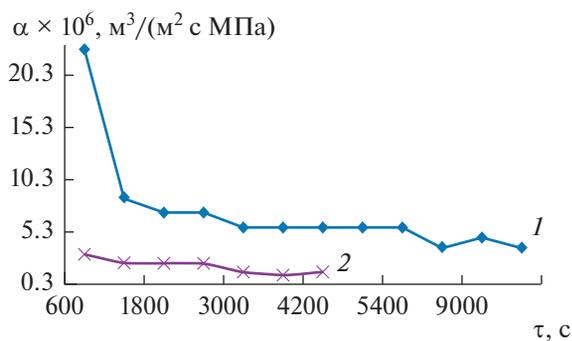


Рис. 4. Зависимость гидродинамической проницаемости предварительного фильтра ПП-190 от времени эксперимента при трансмембранном давлении  $P$ : 1 – 0.15 МПа, 2 – 0.5.

0.15 МПа (первый период). Это, вероятно, связано с частичным блокированием пор органическими соединениями, содержащимися в исходном растворе. Однако далее наблюдается установившийся период (второй период) – от 1200 до 5400 с. Вероятно, при этом некоторые органические соединения (кислоты) исходного раствора на поверхности мембраны уже создали примембранный гелевый слой, а другие движутся над этим примембранным слоем. Таким образом, можно предположить, что над поверхностью мембраны из оставшихся элементов формируется динамический гелевый слой, причем его формирование заканчивается уплотнением примембранного слоя во временном интервале от 5400 до 7200 с (третий период), что отмечено на рис. 3. Подобное явление может быть связано с тем, что с течением времени воды в исходном растворе становится больше за счет концентрирования, а эфира и других кислот меньше за счет проникновения их в пермеат. Дальнейшее фильтрование проводится в установившемся режиме от 7200 до 10800 с (четвертый период).

При увеличении трансмембранного давления до 0.5 МПа происходит небольшое снижение гидродинамической проницаемости на мембране. Вероятно, основная причина этого – изменение концентрации ретентата, а также его кинематической вязкости и плотности в связи с проникновением в пермеат части воды [26].

Анализ зависимости функции  $\alpha = f(\tau, P)$  мембранной системы (рис. 4) показал, что с увеличением продолжительности экспериментальных исследований гидродинамическая проницаемость пермеата предварительного фильтра ПП-190 подчиняется уравнению фильтрования в интегральной форме при постоянном трансмембранном давлении. С течением времени скорость фильтрования уменьшается по нелинейному закону (так как сопротивление осадка увеличивается), а удельный объем фильтрата и высота слоя осадка

повышаются [27]. С увеличением трансмембранного давления до 0.5 МПа также отмечается уменьшение гидродинамической проницаемости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Методом термогравиметрии установлено, что уменьшение массы образцов рабочих пленок для МФФК-3 порядка 22%, а для ПП-190 18%, наблюдаемое при температурах 130–265°C, обусловлено деструкцией (деполимеризацией) полимерных молекул дренажного слоя под воздействием трансмембранного давления и диффузии эфирных масел. Анализ кривых ДСК исходного и рабочего образцов свидетельствует, что объемная кристалличность полимерной матрицы пленок МФФК-3 и ПП-190 уменьшается на 52 и 33% соответственно.

2. Анализ рентгеновских данных показал, что существенные изменения микроструктуры образцов рабочих пленок происходят в межкристаллитной аморфной фазе в результате конформации ламелярных кристаллитов. При этом рентгеновская степень кристалличности для мембраны МФФК-3 уменьшилась на 12%, а для предварительного фильтра ПП-190 – на 9%.

3. Получены кинетические зависимости гидродинамической проницаемости для фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190 от времени при различных трансмембранных давлениях. Отмечены четыре периода изменения гидродинамической проницаемости, где формируются гелевые сгустки на мембране МФФК-3, которые существенно влияют на процесс баромембранного разделения, а предварительный фильтр ПП-190 засоряется (забивается).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельяшевич Г.К., Курьин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Викошек В. Изменение структуры и механических свойств жесткоэластических и пористых пленок полипропилена при отжиге и ориентации // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1975.
2. Shen B., Zhang D., Wei Y., Zhao Z., Ma X., Zhao X. Preparation of Ag Doped Keratin/PA6 Nanofiber Membrane with Enhanced Air Filtration and Antimicrobial Properties // Polymers. 2019. V. 11. № 9. P. 1511.
3. Amouamouha M., Badalians Gholikandi G. Characterization and Antibiofouling Performance Investigation of Hydrophobic Silver Nanocomposite Membranes: A Comparative Study // Membranes (Basel). 2017. V. 7. № 4. 64.
4. Ronova I.A., Kryuchkova S.V., Yablokova M.Y., Alentiev A.Y., Gasanova L.G., Buzin M.I., Kepman A.V. Effect of Polymers Chemical Structure on the Membrane

- Characteristics // High Performance Polymers. 2018. V. 30. № 1. P. 58.
5. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В., Лазарев Д.С. Влияния температуры на конформационные изменения структурных и теплофизических характеристик в ацетатцеллюлозных композиционных пленках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 670.
  6. Wu S., Qin X., Li M. The Structure and Properties of Cellulose Acetate Materials: A Comparative Study on Electrospun Membranes and Casted Films // J. Ind. Text. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
  7. ООО НПФ Технофильтр. <https://www.technofilter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtry-dlya-laboratoriy/>
  8. Черникова Е.В., Ефимова А.А., Спиридонов В.В., Аржаков М.С., Литманович Е.А., Ефимов А.В., Гроховская Т.Е., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Ч. 1. (Теория). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2013. С. 112.
  9. Уайт Д.Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. М.: Профессия, 2006. С. 240.
  10. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
  11. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных параметров. Пер. с англ. и нем. Годовского Ю.К. М.: Мир, 1972. С. 238.
  12. Арсцова В.Н. Структура и свойства КМ. Учеб. пособ. Волгоград: ВолгГТУ, 2008. С. 96.
  13. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Луа П. Электрохимические и транспортные характеристики мембранных систем при электронанофильтрационном разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 6. С. 355.
  14. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В., Морат Д. Прогрессивные технологии стабилизации полимерной продукции // Полимерные материалы. 2008. Т. 7. С. 3.
  15. Pompe G., Lappan U., Häußler L. Analysis of the Influence of the Polymerisation Degree on the Thermal Properties of Irradiation-modified Poly(tetrafluoroethylene) // Thermochim. Acta. 2002. V. 391. Iss. 1–2. P. 257.
  16. Hinsken H., Moss S., Pauqueta J., Zweifel H. Degradation of Polyolefins During Melt Processing // Polymer Degradation and Stability. 1991. V. 34. P. 279.
  17. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Спр. Пер. с англ. 6-е изд. Под ред. Узденского В.Б., Григорова А.О. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2010. С. 1144.
  18. Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S. Development of Texture in Poly(ethylene terephthalate) by Plane-strain Compression // Polymer. 1993. V. 34. P. 1393.
  19. Новаков И.А., Рахимова Н.А., Нустратов А.В., Кудашев С.В., Гугина С.Ю. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2011. Вып. 8. № 2(75). С. 121.
  20. Rastogi R., Vellinga W.P., Rastogi S., Schick C., Meijer H.E.H. The Three-phase Structure and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) // Polymer Phys. 2004. V. 42. № 11. P. 2092.
  21. Da Costa H.M., Ramosa V.D., de Oliveirab M.G. Degradation of Polypropylene (PP) During Multiple Extrusions: Thermal Analysis, Mechanical Properties and Analysis of Variance // Polymer Testing. 2007. V. 26. Iss. 5. P. 676.
  22. Favaro M.M., Branciforti M.C., Suman Bretas R.E. A X-ray Study of P-phase and Molecular Orientation in Nucleated and Non-nucleated Injection Molded Polypropylene Resins // Mater. Res. 2009. V. 12. P. 455.
  23. Huisman R., Heuvel H.J. A Quantitative Description of the Effect of Process Conditions on the Physical Structure of Poly(Ethylene Terephthalate) Yarns with an Application to Dyeing Behavior // Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 4. P. 943.
  24. Полипропилен / Под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И.К. Пер. со словац. Егорова В.А. Л.: Химия, 1967. С. 316.
  25. Karian H.G. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. 2nd ed., Revised and Expanded. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P. 576.
  26. Лазарев С.И., Нагорнов С.А., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Корнев А.Ю. Влияние трансмембранного давления на морфологию поверхности и кинетические характеристики пористых пленок МФФК-3 и ПП-190 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 1. С. 86.
  27. Голубев Г.В. Математическое моделирование фильтрации в неоднородных трещиновато-пористых средах // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 4(3). С. 725.

УДК 532.529:534.2

## ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ И СФЕРИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ В МНОГОФРАКЦИОННЫХ ПАРОГАЗОКАПЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ С ПОЛИДИСПЕРСНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

© 2022 г. Д. А. Губайдуллин\*, Р. Р. Зарипов\*\*

*Институт механики и машиностроения – обособленное структурное подразделение  
ФГБУН Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр РАН”, Казань, Россия*

\*E-mail: gubaidullin@imm.knc.ru

\*\*E-mail: rinat\_zaripov.imm@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2021 г.

После доработки 23.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Исследовано распространение плоских, цилиндрических и сферических волн в многофракционных смесях газа с паром, полидисперсными жидкими и твердыми включениями с учетом фазовых превращений. Каждая полидисперсная фракция имеет различные теплофизические свойства, разный диапазон размеров включений и произвольные функции распределения включений по размерам. Получено единое дисперсионное соотношение как для плоских, так и для цилиндрических и сферических волн. Проанализировано влияние фазовых превращений на эволюцию импульса давления разной геометрии и различной первоначальной формы.

DOI: 10.31857/S0040364422010288

### ВВЕДЕНИЕ

Многофазные среды в огромном многообразии распространены в природе и находят свое применение в промышленной отрасли. Исследование акустических волн в многофракционных полидисперсных парогАЗокапельных средах осложнено вследствие необходимости учета целого ряда причин, таких как межфазный теплообмен и трение фаз, различные размеры частиц, многофракционность состава среды и полидисперсность каждой фракции. Однако для более простых случаев уже получены результаты по распространению акустических волн в многофазных средах. Основы динамики двухфазных парогАЗокапельных смесей представлены в известных монографиях [1–3]. Некоторые проблемы взаимодействий включений в двухфазных потоках представлены в работах [4–7]. Распространение акустических волн в газозвесах изучено в работах [8–12]. Влияние фазовых превращений на распространение акустических волн в монодисперсных парогАЗокапельных средах ранее исследованы в [13–15]. Влияние многофракционности состава смеси в монодисперсных и полидисперсных смесях на распространение акустических волн рассмотрены в [16, 17] соответственно. В [18, 19] в рамках двухфазной полидисперсной модели изучено распространение плоских, цилиндрических и сферических волн в парогАЗовых смесях при наличии фазовых превращений. В работе [20] исследуется распространение плоских, цилиндрических и сферических волн в газозвесах с учетом

полидисперсности и многофракционности смеси, но без учета фазовых превращений. В [21] изучено влияние фазовых превращений на распространение акустических волн в многофракционных полидисперсных парогАЗокапельных смесях в случае плоских волн.

В настоящей работе исследуется распространение плоских, цилиндрических и сферических волн в многофракционных полидисперсных парогАЗокапельных средах с учетом фазовых превращений, когда каждая полидисперсная фракция жидких и твердых включений состоит из разных материалов и имеет свою произвольную функцию распределения включений по размерам.

### ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим движение смеси воздуха с полидисперсными жидкими и твердыми включениями. Пусть дисперсная фаза состоит из  $M + 1$  разных полидисперсных жидких и твердых фракций. При этом одна фракция участвует в фазовых превращениях, а  $M$  фракций не участвуют. Каждая из фракций имеет разный диапазон размеров включений, которые описываются своей произвольной функцией распределения. Введем параметр  $\theta$ , который при значении  $\theta = 0$  описывает распространение плоских волн, при  $\theta = 1$  цилиндрических волн и при  $\theta = 2$  сферических волн [19].

Уравнения сохранения массы для несущей фазы, дисперсных жидких и твердых включений по [2, 21] и с учетом геометрии волн принимают вид

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_1'}{\partial t} + \rho_{10} \left( \frac{\partial v_1'}{\partial r} + \theta \frac{v_1'}{r} \right) + \int_{\Delta R_d} N_d^0(R_d) j_d dR_d &= 0, \\
\frac{\partial \rho_V'}{\partial t} + \rho_{V0} \left( \frac{\partial v_1'}{\partial r} + \theta \frac{v_1'}{r} \right) + \int_{\Delta R_d} N_d^0(R_d) j_d dR_d &= 0, \\
\frac{\partial \rho_{2d}'}{\partial t} + \int_{\Delta R_d} \left( \frac{\partial v_{2d}'}{\partial r} + \theta \frac{v_{2d}'}{r} \right) N_d^0(R_d) g_d^0(R_d) dR_d - & \\
- \int_{\Delta R_d} N_d^0(R_d) j_d dR_d &= 0, \\
\frac{\partial \rho_{2j}'}{\partial t} + \int_{\Delta R_j} \left( \frac{\partial v_{2j}'}{\partial r} + \theta \frac{v_{2j}'}{r} \right) N_j^0(R_j) g_j^0(R_j) dR_j &= 0, \\
j = \overline{1, M}. &
\end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\rho$  – плотность,  $v$  – скорость,  $t$  – время,  $r$  – координата,  $R$  – радиус включений,  $\Delta R$  – диапазон изменения радиуса включений,  $N^0(R)$  – функции распределения включений по размерам,  $g^0(R)$  – масса частицы или капли. Для удобства здесь и далее нижний индекс 1 относится к несущей фазе, 2 $k$  – к дисперсной фазе  $k$ -й фракции ( $k = d, j$ ),  $d$  – к жидким включениям,  $j$  ( $j = \overline{1, M}$ ) – к твердым включениям, индексы  $V$  и  $G$  – к параметрам паровой и газовой составляющих несущей фазы. Штрих вверху обозначает возмущение параметра, нижний индекс 0 – начальное невозмущенное состояние. Интенсивность фазовых превращений  $j_d$  определена выражением Герца–Кнудсена–Ленгмюра [21].

Уравнения сохранения импульса для несущей фазы, дисперсных жидких и твердых включений не зависят от параметра  $\theta$  и записываются аналогично [18, 21]

$$\begin{aligned}
\rho_{10} \frac{\partial v_1'}{\partial t} + \frac{\partial p_1'}{\partial r} + \int_{\Delta R_d} f_d N_d^0(R_d) dR_d + \\
+ \sum_{j=1}^M \int_{\Delta R_j} f_j N_j^0(R_j) dR_j &= 0, \\
f_d &= g_d^0(R_d) \frac{\partial v_{2d}'}{\partial t}, \\
f_j &= g_j^0(R_j) \frac{\partial v_{2j}'}{\partial t}, \quad j = \overline{1, M}.
\end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $p$  – давление;  $f$  – сила, действующая на индивидуальную частицу или каплю дисперсной фазы, которая является суммой сил Стокса и Бас-сэ [1, 2].

Уравнения внутренней энергии для несущей фазы, дисперсных жидких и твердых включений и их межфазной поверхности согласно [18, 21] имеют вид

$$\begin{aligned}
\rho_{10} c_{p1} \frac{\partial T_1'}{\partial t} - \alpha_{10} \frac{\partial p_1'}{\partial t} + \int_{\Delta R_d} N_d^0(R_d) q_{1d} dR_d + \\
+ \sum_{j=1}^M \int_{\Delta R_j} N_j^0(R_j) q_{1j} dR_j &= 0, \\
q_{1d} &= -g_d^0(R_d) \frac{c_{p1}}{m_d} \frac{\partial T_{1d}'}{\partial t}, \\
q_{2d} &= -g_d^0(R_d) c_{p2d} \frac{\partial T_{2d}'}{\partial t}, \\
q_{1j} &= -g_j^0(R_j) \frac{c_{p1}}{m_j} \frac{\partial T_{1j}'}{\partial t}, \\
q_{2j} &= -g_j^0(R_j) c_{p2j} \frac{\partial T_{2j}'}{\partial t}, \quad j = \overline{1, M},
\end{aligned} \quad (3)$$

$$q_{1d} + q_{2d} = -j_d l_0, \quad q_{1j} + q_{2j} = 0, \quad j = \overline{1, M}.$$

Здесь  $T$  – температура,  $m$  – массовое содержание,  $c_p$  – теплоемкость,  $l_0$  – удельная теплота парообразования,  $\alpha$  – объемное содержание,  $q$  – интенсивность теплообмена [1, 2].

Уравнения состояния пара и газовой смеси удобно записать в следующем виде [2]:

$$\begin{aligned}
p_V' &= \frac{C_V^2}{\gamma_V \alpha_{10}} \rho_V' + p_{V0} \frac{T_1'}{T_{10}}, \\
p_1' &= \frac{C_1^2}{\gamma_1 \alpha_{10}} \left( \rho_1' + \Delta \bar{R} (\rho_V' - k_V \rho_1') \right) + \frac{p_{10}}{T_{10}} T_1', \\
\Delta \bar{R} &= \frac{R_V - R_G}{k_V R_V + k_G R_G},
\end{aligned} \quad (4)$$

где  $C$  – скорость звука;  $k_i$ ,  $R_i$  – начальные концентрации и газовые постоянные компонент несущей фазы;  $\gamma$  – показатель адиабаты.

## ДИСПЕРСИОННОЕ СООТНОШЕНИЕ

Решение системы уравнений (1)–(4) ищем в виде прогрессивных волн для возмущений  $\varphi' = \rho', p', T'$  [1]:

$$\varphi' = A_\varphi \exp[i(K_* r - \omega t)], \quad (5)$$

$$\varphi' = A_\varphi H_0^{(1)}(K_* r) \exp[-i\omega t], \quad (6)$$

$$\varphi' = \frac{A_\varphi}{r} \exp[i(K_* r - \omega t)]. \quad (7)$$

Здесь  $i$  – мнимая единица,  $\omega$  – частота возмущения,  $K_*$  – комплексное волновое число,  $A_\varphi$  – амплитуда,  $H_0^{(1)}$  – функция Ханкеля. Для плоских

волн  $\phi'$  имеет вид (5), для цилиндрических – (6) и для сферических – (7).

Решая систему уравнений (1)–(4) с помощью выражений (5)–(7) аналогично [18, 20], получим дисперсионное соотношение, которое справедливо как для плоских, так и для цилиндрических и сферических волн и имеет следующий вид:

$$\left(\frac{C_1 K_*}{\omega}\right)^2 = V(\omega)D(\omega), \tag{8}$$

$$V(\omega) = 1 + m_d \left\langle \frac{1}{1 - i\omega\tau_{vd}^*} \right\rangle_d + \sum_{j=1}^M m_j \left\langle \frac{1}{1 - i\omega\tau_{vj}^*} \right\rangle_j,$$

$$D(\omega) = 1 + (\gamma_1 - 1) \frac{m_d m_d^0 (H_2 - k_V \bar{R}_V \gamma_1 (\bar{R}_V \bar{c}_1 H_3 - 2\bar{l}_0 H_1) - M_{1d} (LH_1^2 + H_2 H_3)) + (1 - M_{1d} H_3) t_b}{1 + m_d m_d^0 (H_2 - \bar{R}_V (1 - \bar{R}_V k_V) H_3 - M_{2d} (LH_1^2 + H_2 H_3)) + (1 - M_{2d} H_3) t_b},$$

$$M_{1d} = \bar{c}_1 \bar{R}_V (\gamma_1 - 1 + \bar{R}_V k_V) m_d m_d^0,$$

$$M_{2a} = m_d m_d^0 \bar{R}_V (1 - \bar{R}_V k_V), \quad m_d^0 = \frac{\rho_{10}^0}{\rho_{2d}^0},$$

$$\bar{R}_V = \frac{R_V}{R_{10}}, \quad \bar{l}_0 = \frac{l_0}{C_1^2},$$

$$H_1 = \langle eZ \rangle_d, \quad H_2 = \langle (e_{1d} - Le)Z \rangle_d,$$

$$H_3 = \left\langle e \left( 1 - e_{1d} m_d m_d^0 \tau_{T1d}^* i\omega \right) Z \right\rangle_d,$$

$$t_b = \sum_{j=1}^M m_j m_j^0 \left\langle \frac{e_{1j}}{1 - e_{1j} t_{ej}} \right\rangle_j,$$

$$Z = \left[ 1 - m_d m_d^0 \tau_{T1d}^* i\omega (e_{1d} - eL) \right]^{-1},$$

$$e_{1d} = \frac{c_{p2d}}{m_d^0 c_{p1}} \frac{1}{1 - i\omega \tau_{T2d}^*},$$

$$e = \frac{1}{i\omega (\tau_{\beta d} + \tau_{k1d}^*)},$$

$$L = \gamma_1 (\gamma_1 - 1) k_V \bar{l}_0^2, \quad e_{1j} = \frac{c_{p2j}}{c_{p1} m_j^0} \frac{1}{1 - i\omega \tau_{T2j}^*},$$

$$t_{ej} = m_j m_j^0 i\omega \tau_{T1j}^*,$$

$$m_j^0 = \frac{\rho_{10}^0}{\rho_{2j}^0}, \quad j = \overline{1, M}, \quad \bar{c}_1 = \frac{1}{\gamma_1 - 1},$$

$$\langle h \rangle_n = \frac{1}{\rho_{20}^0 \Delta R_n} \int N_n^0(R_n) g_n^0(R_n) h_n dR_n, \quad n = d, 1, \dots, M.$$

Здесь  $\langle h \rangle$  – оператор осреднения,  $\tau_v$  – время релаксации скоростей фаз при квазистационарном обтекании частиц газом ( $\tau_v^*$  – его комплексный аналог),  $\tau_{\mu 1}$  – характерное время установления квазистационарного распределения скорости в газообразной фазе,  $\tau_{\beta d}$  – характерное время выравнивания парциальных давлений пара на межфазной границе,  $\tau_{k1d}^*$  – комплексное время релаксации парциального давления пара,  $\tau_d$  – характерное время установления квазистационарного распределения концентрации пара,  $\tau_{Tj}$  – время релаксации температуры в  $j$ -й фазе ( $\tau_{Tj}^*$  – его комплексный аналог);  $\tau_{\lambda lk}$  – характерное время проникновения возмущения температуры от поверхности включения в  $j$ -ю фазу [1, 2].

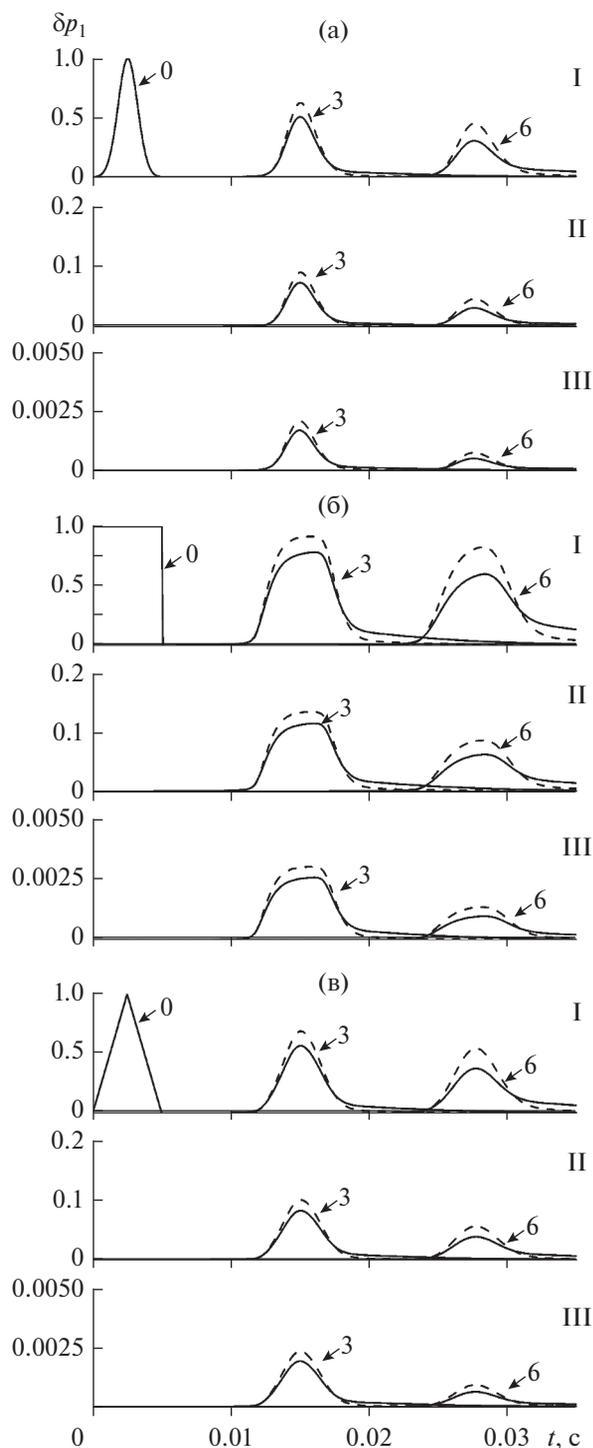
### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Рассмотрим распространение импульсного возмущения давления различной формы в полидисперсной смеси воздуха с паром, каплями воды, частицами песка и алюминия при температуре  $T_0 = 327$  К, давлении  $p_{10} = 0.1$  МПа и начальной концентрации пара  $k_V = 0.1$ . Расчеты проведены с помощью дисперсионного соотношения (8) по методике, изложенной в работе [2], с использованием подпрограммы быстрого преобразования Фурье [22]. Расчетные профили построены на расстоянии 3 и 6 м от места инициирования импульса, параметры смеси приведены в таблице.

Стоит отметить, что дисперсионное соотношение (8) получено для малых объемных содержаний

Параметры смеси

Дисперсная фаза смеси	$m$	$\Delta R, \text{ м}$	$N^0(R)$
Капли воды	$m_d = 0.1$	$R_d \in [10^{-6}, 10^{-5}]$	$N_d^0(R_d) = R_d^{-3}$
Частицы песка	$m_b = 0.1$	$R_b \in [10^{-5}, 10^{-4}]$	$N_b^0(R_b) = R_b^{-3}$
Частицы алюминия	$m_c = 0.1$	$R_c \in [10^{-7}, 10^{-6}]$	$N_c^0(R_c) = R_c^{-3}$



Влияние фазовых превращений на эволюцию импульса давления типа гауссовой кривой (а), прямоугольной формы (б), треугольной формы (в) в парогазовой смеси с полидисперсными каплями воды, частицами песка и алюминия для случаев плоской – I, цилиндрической – II и сферической волн – III.

$\alpha_{2j} \ll 1$ , однако массовое содержание дисперсной фазы может при этом быть достаточно большим ( $m_2 \gg 1$ ). Диапазоны размеров включений

каждой фракции выбраны так, чтобы они различались между собой на порядок.

На рисунке проиллюстрировано влияние фазовых превращений на распространение импульса давления в форме гауссовой кривой (а), в прямоугольной (б) и в треугольной форме (в) в парогазовой смеси с полидисперсными каплями воды, частицами песка и алюминия. Сплошные линии соответствуют результатам расчетов с учетом фазовых превращений, штриховые – без учета.

Фазовые превращения оказывают существенное влияние на интенсивность затухания и на эволюцию импульса давления при разных формах начального импульса. Импульс давления затухает сильнее как в плоском, так и в цилиндрическом и сферическом случаях. Отметим, что импульс давления прямоугольной и треугольной формы при распространении теряет свою изначальную форму.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние фазовых превращений на распространение импульса давления различной начальной формы в парогазовой смеси с полидисперсными каплями воды, частицами песка и алюминия. Установлено, что учет фазовых превращений приводит не только к более сильному затуханию импульса давления всех рассматриваемых форм как в плоском, так и в сферическом и цилиндрическом случаях, но и к более значительному изменению первоначальной формы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-11-20070).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нигматуллин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. 464 с.
2. Губайдуллин Д.А. Динамика двухфазных парогазо-капельных сред. Казань: Изд-во Казан. матем. общ-ва, 1998. 154 с.
3. Temkin S. Suspension Acoustics: An Introduction to the Physics of Suspensions. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2005. 418 p.
4. Вараксин А.Ю. Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков: проблемы и достижения (обзор) // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 421.
5. Вараксин А.Ю. Обтекание тел дисперсными газовыми потоками // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 282.
6. Вараксин А.Ю. Столкновения частиц и капель в турбулентных двухфазных потоках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 588.
7. Вараксин А.Ю. Анализ механизмов влияния макро-, микро- и наночастиц на энергию турбулентности несущего газа // ТВТ. 2021. Т. 51. № 4. С. 527.
8. Davidson G.A. Sound Propagation in Fogs // J. Atmos. Sci. 1975. V. 32. № 11. P. 2201.
9. Kandula M. Dispersion of Sound in Dilute Suspensions with Nonlinear Particle Relaxation // J. Acoust. Soc. Am. 2010. V. 127. № 3. P. EL115.

10. *Cole J.E., Dobbins R.A.* Measurements of the Attenuation of Sound by a Warm Air Fog // *J. Atmos. Sci.* 1971. V. 28. № 2. P. 202.
11. *Гумеров Н.А.* Длинные волны конечной амплитуды в полидисперсных газовзвесьях // *ПМТФ.* 1990. № 4. С. 157.
12. *Гумеров Н.А., Ивандаев А.И., Нигматулин Р.И.* Дисперсия и диссипация акустических волн в газовзвесьях // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 272. № 3. С. 560.
13. *Губайдуллин Д.А., Ивандаев А.И.* Влияние фазовых превращений на распространение звука в туманах. Сопоставление теории с экспериментом // *ПМТФ.* 1990. № 6. С. 27.
14. *Шагапов В.Ш.* О распространении малых возмущений в парогазокапельной среде // *ТВТ.* 1987. Т. 25. № 6. С. 1148.
15. *Gubaidullin D.A., Nigmatulin R.I.* On the Theory of Acoustic Waves in Polydispersed Gas–Vapor–Droplet Suspensions // *Int. J. Multiphase Flow.* 2000. V. 26. № 2. P. 207.
16. *Губайдуллин Д.А., Терегулова Е.А., Губайдуллина Д.Д.* Распространение акустических волн в многофракционных газовзвесьях // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 5. С. 752.
17. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Р.* Акустические волны в многофракционных газовзвесьях с полидисперсными включениями // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 3. С. 475.
18. *Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В.* Сферические и цилиндрические волны в парогазовых смесях с полидисперсными частицами и каплями // *ТВТ.* 2012. Т. 50. № 5. С. 659.
19. *Губайдуллин Д.А.* Сферические и цилиндрические волны малой амплитуды в полидисперсных туманах с фазовыми переходами // *Изв. РАН. МЖГ.* 2003. № 5. С. 85.
20. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Р.* Распространение сферических и цилиндрических волн в многофракционных полидисперсных газовзвесьях // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 4. С. 638.
21. *Губайдуллин Д.А., Зарипов Р.Р.* Влияние фазовых переходов на распространение акустических волн в многофракционных газовзвесьях с полидисперсными включениями // *ТВТ.* 2021. Т. 59. № 1. С. 133.
22. *Гапов В.А.* Пакет программ быстрого преобразования Фурье с приложениями к моделированию случайных процессов. Препринт № 14-76. Новосибирск: Изд-во ИТФ СО АН СССР, 1976. 19 с.

УДК 532.542.2

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ТОПЛИВНОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО И ИНИЦИИРОВАННОГО СТРИМЕРНОГО РАЗРЯДА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. П. В. Булат<sup>1</sup>, К. Н. Волков<sup>2</sup>, \*, Л. П. Грачев<sup>3</sup>, И. И. Есаков<sup>3</sup>, П. Б. Лавров<sup>3</sup><sup>1</sup>Балтийский государственный технический университет “ВОЕНМЕХ”  
им. Д.Ф. Устинова, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Университет Кингстона, Великобритания<sup>3</sup>Московский радиотехнический институт Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: dsci@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 21.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Проводится экспериментальное исследование процессов воспламенения и горения пропано-воздушной горючей смеси. Сравняется эффективность двух систем зажигания горючей газовой смеси: традиционной технологии с применением обычных искровых свечей зажигания и новой системы на основе иницированных стримерных СВЧ-разрядов. Описываются конструкционные особенности установки, спроектированной для создания и изучения мультиочаговой системы СВЧ-разрядов. Приводятся результаты исследований новой СВЧ-системы зажигания топливной смеси, которые сравниваются с данными системы воспламенения на основе искровых разрядов при их различном количестве. Результаты сравнительного анализа двух систем воспламенения даются для различных начальных давлений в камере сгорания и составов топливной смеси.

DOI: 10.31857/S0040364422040019

### ВВЕДЕНИЕ

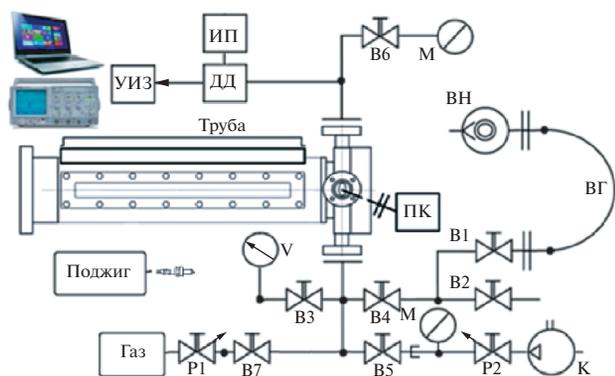
Детонационные двигатели по коэффициенту полезного действия теоретически на 20–25% превосходят традиционные реактивные двигатели, использующие термодинамический цикл Брайтона горения при постоянном давлении. Преимущество достигается за счет того, что топливо сгорает в детонационной волне в тонком слое за достаточно малый интервал времени [1].

Детонационная волна может возникнуть в результате перехода из стадии медленного горения (переход горения в детонацию, ПГД) за счет турбулизации фронта пламени. Преимущество создания детонации путем ПГД состоит в низких первоначальных затратах энергии, а недостаток — в длительном времени развития процесса и его нестабильности [2]. Для непосредственного иницирования детонации сильным взрывом в сопоставимых условиях необходимы затраты энергии примерно в 1000 раз большие, чем при ПГД. При этом существует критический уровень энергии детонации, который зависит от многих факторов [3, 4]. Увеличение объема одновременно воспламеняемой топливной смеси или многоточечное воспламенение существенно сокращают время перехода горения в детонацию [5]. Влияние со-

става топливных газовых смесей на скорость дефлаграции и детонации обсуждается в работе [2].

Основная проблема при разработке систем зажигания топливных смесей состоит в необходимости повышения надежности воспламенения без существенного повышения энергетических затрат на процесс зажигания. Использование СВЧ-излучения, мощных лазеров и коронных разрядов представляется малопривлекательным в связи с низкими КПД таких систем [6, 7]. Тем не менее объемный плазменный поджиг топливной смеси имеет неоспоримые преимущества [8–10], что позволяет использовать его не только в детонационных, но и в традиционных двигателях внутреннего сгорания для форсирования по частоте вращения или снижения выбросов окислов азота за счет существенного увеличения скорости сгорания, а также для стабилизации горения в сверхзвуковом потоке [11].

Взаимодействие электромагнитного поля с газами носит ярко выраженный пороговый характер [12]. Для иницирования горения и детонации в энергетических установках перспективным представляется способ иницирования в газе стримерного разряда в квазиоптическом СВЧ-пучке, энергия которого намного меньше энергии электрического пробоя газа [13] (подкритический стримерный разряд). В частности, в работах [14, 15] мо-



**Рис. 1.** Функциональная схема экспериментальной установки: ВН – вакуумный насос, ВГ – гибкий вакуумпровод, К – компрессор, М – манометр, V – вакуумметр, В1–В7 – вентили, P1 и P2 – редукторы, ПК – предохранительный клапан сброса давления, ДД – датчик давления с источником питания ИП и устройством индикации УИЗ.

делируются ионизационно-перегревная неустойчивость плазменного образования и зарождение стримеров.

Минимальная энергия воспламенения характеризует минимальное количество энергии, которое необходимо подвести к газу, чтобы обеспечить самоподдерживающийся режим горения. Минимальная энергия воспламенения зависит от многих факторов, среди которых следует выделить зависимость от состава смеси, давления, способа воспламенения. Наиболее изученной как в теоретическом, так и в экспериментальном плане является минимальная энергия воспламенения при зажигании смеси искровым разрядом [16]. Для большинства углеводородных топлив экспериментальные значения минимальной энергии воспламенения лежат в интервале 0.2–0.3 мДж и выше [17].

Данные по измерению минимальной энергии воспламенения при зажигании способом, отличным от искрового разряда, довольно малочисленны. Для случая воспламенения лазерным разрядом значения минимальной энергии воспламенения выше, чем при воспламенении искровым разрядом, и существенно зависят от длительности, энергии, длины волны лазерного импульса [6, 18]. В литературе широко обсуждаются возможные преимущества использования горения, стимулированного неравновесной плазмой импульсного разряда, в различных приложениях [19–21].

В настоящей работе на основе данных физического эксперимента проводится сравнение скорости нарастания давления и максимальных давлений в камере сгорания при различном количестве искровых свечей с характеристиками процесса, которые реализуются при стримерном воспламенении топливной смеси. Определяется оптимальный коэффициент избытка топлива при много-

точечном искровом и стримерном зажигании, обеспечивающий наибольшее давление и наибольшую скорость нарастания давления в камере сгорания. Обсуждаются возможности инициированного стримерного разряда по воспламенению топливной смеси за пределами воспламенения в нормальных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальный стенд, спроектированный в Московском радиотехническом институте РАН, позволяет проводить эксперименты с поджигом горючих смесей с помощью классической системы зажигания с использованием автомобильных свечей зажигания (импульсный искровой разряд) и с помощью разработанной многоочаговой СВЧ-системы. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. В нее входят рабочая камера с каналами откачки и подачи газа и измерительное оборудование. Длина цилиндрической камеры сгорания составляет 280 мм, а ее радиус – 40 мм. Установка позволяет поджигать топливную смесь одной, четырьмя или восьмью искровыми автомобильными свечами или восьмью стримерными СВЧ-разрядами. При использовании восьми свечей шаг между ними составляет 40 мм.

Свечи зажигания типа А17ДВ с межэлектродным зазором 0.7 мм подключены к схеме поджига с помощью силиконовых высоковольтных проводов обычной автомобильной системы зажигания через ограничительные резисторы. Их сопротивление изначально полагалось равным 100 кОм, а затем для повышения мощности искры последовательно уменьшалось до 30, 15, 10 кОм (в ряде случаев – до 5 кОм). Поскольку при этом длительность разряда накопителя (длительность искры) также уменьшалась, емкость накопителя энергии увеличивалась с 0.24 до 0.74 мкФ, а позже – до 1.8 мкФ. В каждом эксперименте емкость накопителя выбиралась такой, чтобы длительность искры оставалась постоянной при различном количестве  $N$  подключаемых к системе свечей:  $C(N) = N(0.2–0.25)$  мкФ при  $N = 1–8$  или  $C(N) = N(0.4–0.45)$  мкФ при  $N = 1–4$ . Разряд длился 8.5 мс, из которых первые 4 мс вызывали воспламенение, а в течение следующих 4.5 мс происходило падение силы тока и напряжения. Полная энергия одного разряда составляла 350–400 мДж. Количество энергии, которое выделяла одна свеча, равно 0.5 Дж, четыре свечи – 2 Дж, восемь свечей – 4 Дж.

Измерения проводились на установке с длиной волны микроволнового излучения  $\lambda = 12.3$  см при мощности квазиоптического пучка 1 кВт и длительности СВЧ-импульсов 0.2 с. В рабочей камере сгорания устанавливается восемь инициаторов с шагом 40 мм. Инициаторы крепятся на кварцевой трубке диаметром 10 мм. Кварцевая трубка устанавливалась в центре камеры по оси трубы при

помощи специальных подставок, изготовленных из радиопрозрачного теплозащитного материала с диэлектрической проницаемостью, близкой к единице. Инициаторы СВЧ-разрядов изготавливались из проволоки диаметром 0.5 мм.

В экспериментах давление измеряется с помощью дифференциального электронного датчика давления, сигнал с которого регистрируется и запоминается с помощью осциллографа, подсоединенного к компьютеру. Показания датчика давления регистрируются и сохраняются каждые 80 или 160 мкс в зависимости от выбранного предела развертки осциллографа. Далее строятся графики зависимости давления в трубе от времени. Использование скоростной видеосъемки процесса при помощи камеры Nikon D1 со скоростью 400 кадров/с позволяет визуально наблюдать распространение фронта пламени внутри трубы через специальные смотровые окна, которые расположены на торцевой (круглое окно) и боковой (длинное узкое окно) сторонах трубы.

Для снижения возможных помех сигнала от датчиков, в том числе по цепям их питания (помеха с частотой 50 Гц), предусмотрено их автономное питание от батареек и размещение самих датчиков и источников их питания в экранирующем металлическом корпусе. Переходные фланцы датчиков присоединяются непосредственно к соответствующим фланцам трубы, в которой измеряется давление. Из экспериментально определенной калибровочной зависимости напряжения с динамического датчика от превышения давления в рабочей трубке по отношению к атмосферному давлению следует, что чувствительность динамического датчика составляет 1/200 атм/мВ.

В ходе экспериментов выявлена проблема, которая мешала нормальной съемке: в камере сгорания образовывался нагар при давлении выше 1.5 атм и при горении богатых смесей. Это связано с тем, что пропан не сгорал и частично сажа (несгоревший компонент горючей смеси) оседала на стенках камеры, в том числе на смотровом окне, через которое производилась видеосъемка, поэтому после нескольких экспериментов окно снималось и очищалось. Кроме того, на свечах зажигания образовывался налет, поэтому свечи приходилось также демонтировать и чистить.

### СТРУКТУРА РАЗРЯДА

Развитие горения при искровом зажигании, начиная от момента зажигания икры до момента, когда горение охватывает весь объем камеры, показано на рис. 2. Пламя имеет характерный голубой цвет.

Развитие горения при стримерном воспламенении также за период от момента зажигания разряда до момента охвата горением всего объема камеры показано на рис. 3. Пламя розоватого цвета,

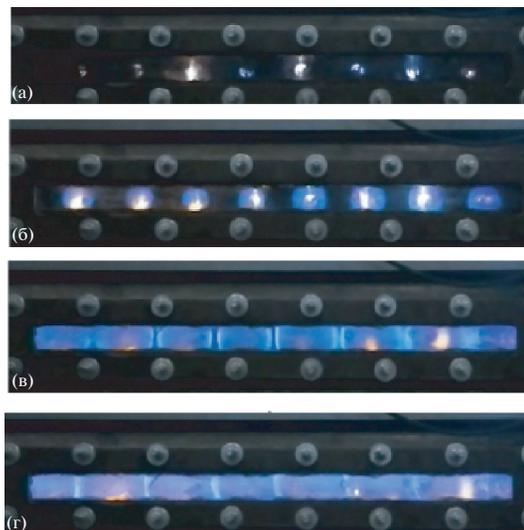


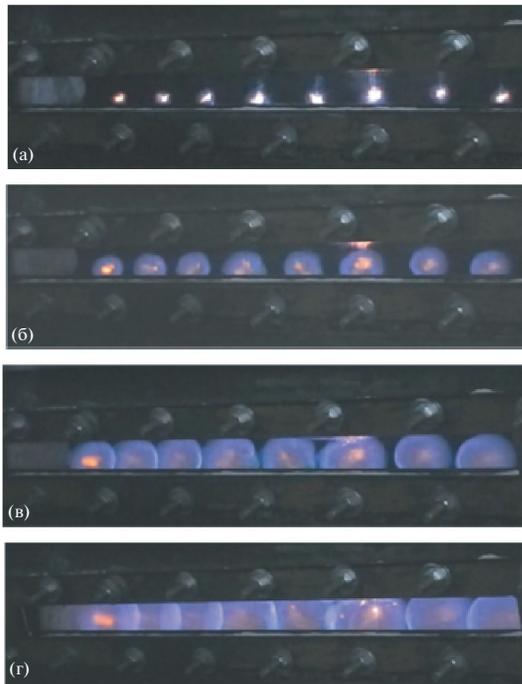
Рис. 2. Фотографии пламени при искровом зажигании смеси при  $\eta = 1$  и  $p_0 = 2$  атм в моменты времени, соответствующие поджигу смеси (а), 3/400 с (б), 6/400 (в) и 9/400 (г) после воспламенения.

а фронт горения в целом имеет структуру, которая наблюдается при искровом зажигании. Разряд начинает ветвиться, появляются стримерные каналы, длина которых не превышает 1.5 см. Это связано с тем, что длительность СВЧ-излучения ограничена 6 мкс, а скорость распространения стримера составляет около 2 км/с. В данном случае происходит многоточечный поджиг, а не объемный. Также разряды возникают на кварцевой трубке, на которой крепятся инициаторы. Скорость сгорания смеси в случае стримерного воспламенения практически в три раза выше, чем при искровом зажигании.

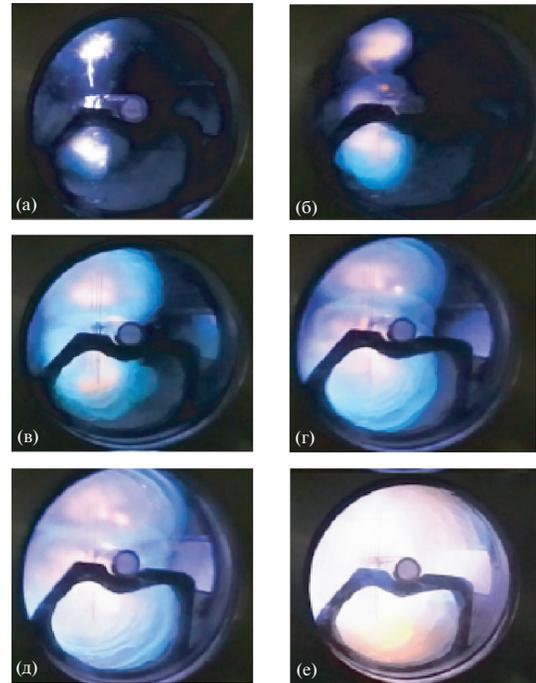
Развитие горения через торцевое стекло установки показано на рис. 4. Хорошо видно, что воспламенение происходит сразу в значительном объеме (как при объемном взрыве). Если пламя при искровом зажигании от момента образования искры (рис. 2а) до момента времени 3/400 с (рис. 2б) плавно увеличивается в размере от нуля, то при стримерном воспламенении в момент времени 1/400 с вспышка топливной смеси сразу имеет размер, показанный на рис. 3б, 4б.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследований поджига пропано-воздушной смеси с помощью многоочаговой системы СВЧ-разрядов измеряются скорость нарастания давления, время полного сгорания смеси, максимальное давление в процессе воспламенения и предел воспламенения в зависимости от коэффициента избытка пропана в горючей смеси. Проводится сравнительный энергетический анализ двух систем поджига. Начальное давление го-



**Рис. 3.** Фотографии пламени при стримерном зажигании смеси при  $\eta = 1$  и  $p_0 = 2$  бар в моменты времени, соответствующие поджигу смеси (а), 1/400 с (б), 2/400 (в) и 3/400 (г) после воспламенения.



**Рис. 4.** Фотографии пламени через торцовое окно при стримерном зажигании смеси при  $\eta = 1$  и  $p_0 = 2$  атм в момент времени, соответствующий поджигу смеси (а), 1/400 с (б), 2/400 (в), 3/400 (г), 4/400 (д), 5/400 (е) после воспламенения.

рючей смеси составляло 1 атм (вариант 1) и 2 атм (вариант 2). Варьировался состав смеси (процентное соотношение пропана и воздуха). Коэффициент избытка пропана в смеси изменялся от 0.6 до 2.0. Эти значения близки к верхнему и нижнему концентрационным пределам воспламенения пропано-воздушной смеси.

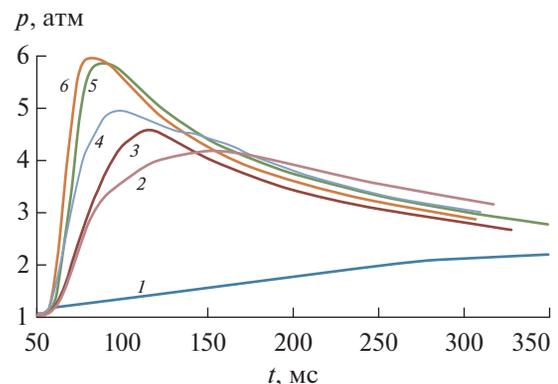
Для варианта 1 зависимости давления в трубе от времени приводятся на рис. 5. Полученные результаты позволяют найти значения максимального давления при горении топливной смеси, время роста давления и скорость подъема давления. Скоростная видеосъемка позволяет определить время заполнения пламенем всего объема трубы и время сгорания смеси (окончание свечения).

Зависимости максимального давления в камере сгорания от состава топливной смеси приводятся на рис. 6. Для сравнения на этом же рисунке показан аналогичный график процесса горения, в котором используется система свечей зажигания. Значения максимального давления при СВЧ-поджиге на 10% выше, чем при использовании системы свечей зажигания. Такая же картина наблюдается и при сравнении графиков скоростей подъема давления, приведенных на рис. 7. При СВЧ-поджиге максимальная скорость составляет 160 атм/с, а при поджиге свечами зажигания – 140 атм/с.

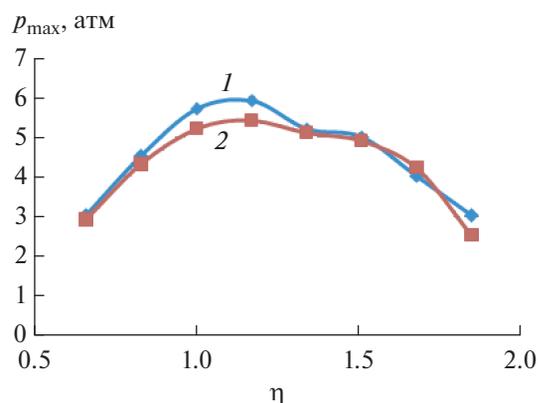
Основные характеристики процесса горения пропано-воздушной смеси в экспериментальной

трубе приводятся в табл. 1 при начальном давлении  $p_0 = 1$  атм. Здесь  $\eta$  – коэффициент избытка пропана в пропано-воздушной смеси,  $p_{\max}$  – давление в камере,  $t_p$  – время роста давления до  $p_{\max}$ ,  $v_p$  – скорость подъема давления от  $p_0$  до  $p_{\max}$ ,  $t_v$  – время заполнения пламенем всего объема,  $t_b$  – время сгорания смеси.

Для варианта 2 зависимости давления в трубе от времени приводятся на рис. 8. Максимальное



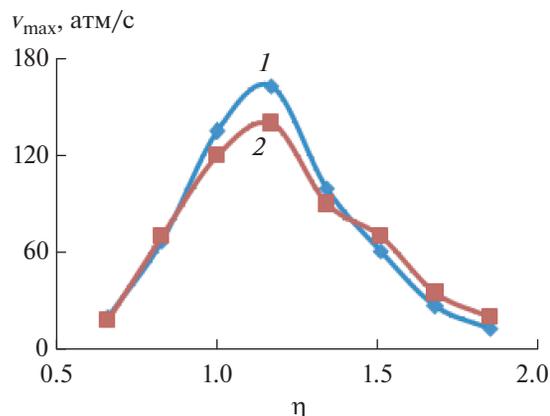
**Рис. 5.** Зависимости давления в трубе от времени при начальном давлении 1 атм и  $\eta = 0.66$  (1), 0.83 (2), 1 (3), 1.17 (4), 1.34 (5), 1.51 (6).



**Рис. 6.** Зависимости максимального давления от состава топливной смеси: 1 – при поджиге при помощи мультисистемы СВЧ-разрядов, 2 – традиционной системы искровых разрядов.

давление цикла достигает 19.2 атм при коэффициенте избытка топлива в пропано-воздушной смеси 1.51. Увеличение давления относительно начального составляло 7.7. В случае поджига топливной смеси традиционным способом (при помощи свечей зажигания) давление увеличивалось в 5.6 раз.

Зависимости максимального давления в камере сгорания от состава топливной смеси приводятся на рис. 9 для различных систем воспламенения. Как и в варианте 1 ( $p_0 = 1$  атм), при увеличении начального давления до  $p_0 = 2.5$  атм давление в процессе горения возрастает при использовании СВЧ-поджига на 2 атм или около 10%. Зависимости скорости подъема давления для различных составов смеси приводятся на рис. 10. Максимальная скорость при использовании СВЧ-поджига достигает 420 атм/с, а со свечами зажигания – 340 атм/с. При увеличении начального давления в камере увеличивается скорость подъема давления, причем эта зависимость в исследуемом диапазоне дав-



**Рис. 7.** Зависимости скорости нарастания давления от состава смеси: 1, 2 – см. рис. 6.

лений является линейной  $p_{0,2.5}/p_{0,1} = v_{m,2.5}/v_{m,1} = 2.5/1 \approx 416/160$ .

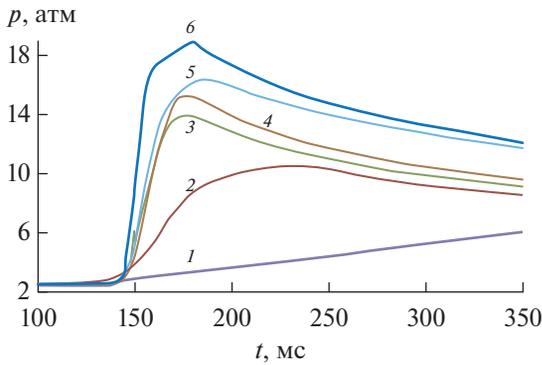
Основные характеристики процессов горения при начальном давлении пропано-воздушной смеси  $p_0 = 2$  атм в экспериментальной трубе приводятся в табл. 2 (воспламенение с помощью одного искрового разряда), табл. 3 (четыре искровых разряда), табл. 4 (восемь искровых разрядов) и табл. 5 (стримерное воспламенение).

## ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

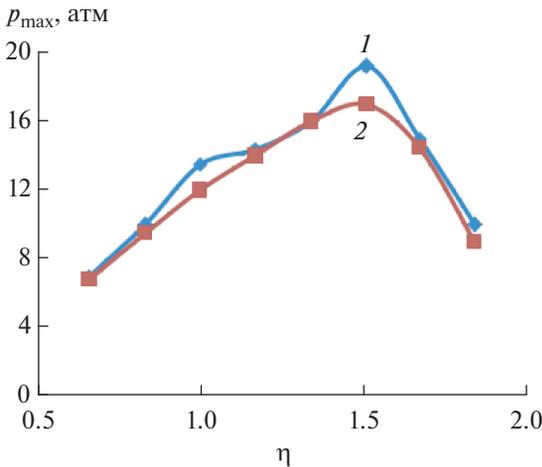
В случае искрового воспламенения скорость распространения фронта пламени составляет 4 м/с. Эта скорость слабо зависит от состава смеси. Максимальная скорость достигается при коэффициенте избытка пропана  $\eta = 1.2$ . Основное отличие заключается в том, что в бедной смеси яркость пламени очень слабая (энергии выделяется мало). В смеси, близкой к стехиометрическому отношению при  $\eta$  от 0.7 до 1.6, скорость фронта пламени практически не изменяется и составляет

**Таблица 1.** Зависимости параметров горения от состава смеси при поджиге мультисистемой СВЧ-разрядов при  $p_0 = 1$  атм

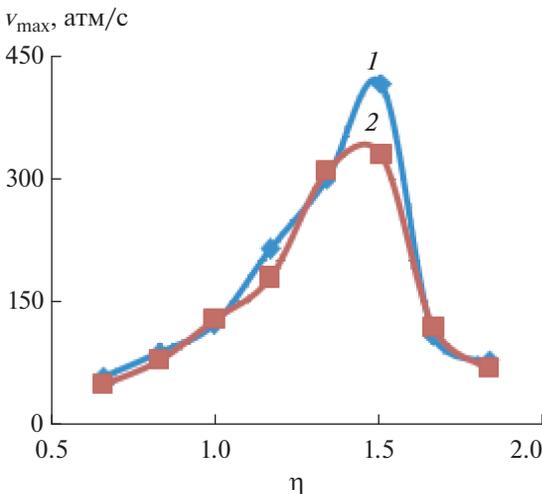
$\eta$	$p_{max}$ , атм	$t_p$ , мс	$v_p$ , атм/с	$t_v$ , мс	$t_b$ , мс
0.55	—	—	—	—	—
0.66	3	100	20	90	250
0.83	4.3	50	67	75	250
1	5.7	35	135	80	305
1.17	5.9	30	163	85	290
1.34	5	40	100	10	175
1.51	4.3	70	61	90	400
1.67	4.2	120	27	70	500
1.84	3	150	13	140	550
2	—	—	—	—	—



**Рис. 8.** Зависимости давления в трубе от времени при начальном давлении 2.5 атм и  $\eta = 0.66$  (1), 0.83 (2), 1 (3), 1.17 (4), 1.34 (5), 1.51 (6).



**Рис. 9.** Зависимости максимального давления от состава смеси: 1, 2 – см. рис. 6.



**Рис. 10.** Зависимости скорости нарастания давления от состава смеси: 1, 2 – см. рис. 6.

3.5–4 м/с, а в богатых смесях при  $\eta = 1.7$  и выше скорость падает до 2 м/с (возрастает время всего горения). Кроме того, при горении обогащенных смесей цвет пламени оранжевый. Это говорит о том, что пропан сгорает не полностью. В случае с сильно обедненными смесями ( $\eta < 0.6$ ) более медленного горения не наблюдается, смесь перестает гореть в принципе. Время роста давления практически не зависит от коэффициента избытка горючего и составляет около 150 мс. При изменении состава смеси меняется максимальное давление процесса горения, которое достигает максимального значения при  $\eta = 1–1.5$ . Следовательно, скорость роста давления является максимальной при данных значениях коэффициента избытка горючего.

В сравнении с одной свечой зажигания при использовании четырех искровых разрядов время, за которое фронт пламени занимает весь объем камеры, составляет 15/400 с (38 мс), что в 2.7 раза быстрее, чем с одной свечой в варианте 1. Время увеличивается не пропорционально числу точек поджига (в данном случае их четыре). При увеличении исходного давления в трубе растет и максимальное давление процесса сгорания, причем эта зависимость практически линейная. Например, при  $p_0 = 0.5$  атм максимальное давление  $p_{max} = 2.5$  атм, а при  $p_0 = 2.5$  атм –  $p_{max} = 13.5$  атм. Линейная зависимость сохраняется при всех начальных давлениях. При этом изменяется лишь само значение максимального давления, которое зависит от состава смеси (коэффициента избытка пропана в смеси).

При использовании восьми искровых разрядов время, за которое пламя заполняет весь объем камеры, еще сильнее уменьшается по сравнению со случаем с четырьмя свечами и составляет 9/400 = 23 мс, что в 1.5 раз быстрее. Время нарастания давления уменьшается приблизительно в 1.5 раза по сравнению с экспериментами, в которых используются четыре точки поджига, и приблизительно в три раза быстрее, чем в случае с одной точкой.

В табл. 6 представлено сравнение энергетической эффективности и особенности двух систем поджига пропано-воздушной горючей смеси. Строка 2 таблицы дает сравнение энергий, которые затрачиваются на воспламенение пропано-воздушной смеси. Энергия, которая выделяется в свечном разряде, в 4 раза превосходит значение, соответствующее СВЧ-разряду. Строка 3 показывает сравнение КПД обеих систем поджига. КПД системы СВЧ-поджига в 8 раз больше, чем КПД системы поджига свечами зажигания. Строка 4 дает сравнение количества энергии из сети Интернет.

При примерно в 30 раз меньших затратах энергии СВЧ-зажигание обеспечивает преимущество в скорости роста давления в цилиндре и скорости сгорания топливной смеси примерно на 25–30%

**Таблица 2.** Зависимости параметров горения от состава смеси при воспламенении смеси с помощью одного искрового разряда

$\eta$	$p_{\max}$ , атм	$t_p$ , мс	$v_p$ , атм/с	$t_v$ , мс	$t_b$ , мс
0.66	3.7	160	23	100	230
0.83	6	120	50	85	240
1	7.15	120	60	78	305
1.17	8.5	120	71	75	290
1.34	8.5	140	60	78	450
1.51	9.7	140	70	85	400
1.67	6.9	160	43	78	500
1.84	6.5	160	40	132	550
2	Смесь не горит	—	—	—	—

**Таблица 3.** Зависимости параметров горения от состава смеси при воспламенении смеси с помощью четырех искровых разрядов

$\eta$	$p_{\max}$ , атм	$t_p$ , мс	$v_p$ , атм/с	$t_v$ , мс	$t_b$ , мс
0.66	3.7	180	21	45	275
0.83	5.8	110	53	33	275
1	8.5	90	94	35	350
1.17	9.2	90	103	33	425
1.34	9.3	80	116	30	450
1.51	9.7	70	139	33	440
1.67	7.8	100	78	45	475
1.84	6.9	120	58	45	575
2	6.8	120	45	48	590

по сравнению с зажиганием восьмью автомобильными свечами. КПД СВЧ-зажигания составляет около 11%. Непосредственно к топливной смеси искрами восьми автомобильных свечей подводится в 4 раза больше энергии, чем восьмью стримерными разрядами.

По всем показателям КПД и энергозатрат система многоочагового СВЧ-поджига превосходит

традиционную систему искрового разряда. Кроме того, скорость нарастания давления больше в случае использования мультисистемы СВЧ-разрядов, хотя это увеличение не является столь существенным, составляя около 10%.

В одном из экспериментов при начальном давлении в камере  $p_0 = 2.5$  атм удалось получить прямую детонацию топливной смеси при подведении

**Таблица 4.** Зависимости параметров горения от состава смеси при воспламенении смеси с помощью восьми искровых разрядов

$\eta$	$p_{\max}$ , атм	$t_p$ , мс	$v_p$ , атм/с	$t_v$ , мс	$t_b$ , мс
0.66	5	160	31	30	260
0.83	7	120	70	25	250
1	9.1	80	113	20	350
1.17	11.1	75	145	20	350
1.34	11.6	50	216	20	470
1.51	10.4	45	231	24	450
1.67	8.1	80	101	27	470
1.84	7.8	120	65	40	490
2	6.9	140	50	45	500

**Таблица 5.** Зависимости параметров горения от состава смеси при воспламенении мультисистемой СВЧ-разрядов (восемь инициаторов)

$\eta$	$p_{\max}$ , атм	$t_p$ , мс	$v_p$ , атм/с	$t_v$ , мс	$t_b$ , мс
0.55	—	—	—	—	—
0.66	6.5	150	160	90	250
0.83	10	85	120	75	250
1	13.5	90	123	80	305
1.17	14.4	51	215	85	290
1.34	16	53	300	10	175
1.51	19.2	35	416	90	400
1.67	14.5	90	120	70	500
1.84	10	110	75	140	550
2	Смесь не горит	—	—	—	—

**Таблица 6.** Энергетическая эффективность двух систем поджига пропано-воздушной горючей смеси

Параметр	Зажигание при помощи свечи	Зажигание при помощи стримерного разряда
$W$ , Дж	6.4	1.6
КПД, %	1.5	11
$P$ , Дж	416	14.4

к ней стримерным разрядом всего 1.6 Дж. В аналогичных условиях для прямой детонации пропано-воздушной топливной смеси необходимо от 1 до 3 г тротила, что соответствует примерно 4 кДж.

Выполненные эксперименты и расчеты при различных коэффициентах избытка горючего показывают, что оптимальными для СВЧ-зажигания с точки зрения скорости нарастания давления в камере сгорания, так же как и для искрового зажигания, являются умеренно богатые топливные смеси при  $\eta = 1-1.1$ . Расширения диапазона зажигания топливной смеси по коэффициенту избытка горючего при СВЧ-зажигании по сравнению с искровым зажиганием не наблюдается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено сравнение процесса воспламенения пропано-воздушной смеси с помощью многоточечного искрового и стримерного разрядов и ее горения в замкнутом цилиндре постоянного объема, имитирующем камеру сгорания. Стримерный СВЧ-разряд удаётся зажечь внутри металлической камеры сгорания, а его эффективность в качестве источника зажигания выше как точечного, так и многоточечного импульсного искрового разряда.

Скорость нарастания давления при СВЧ-зажигании на треть выше, чем при многоточечном искровом разряде и в три раза выше, чем при стан-

дартном воспламенении с помощью одной свечи, а затраты подводимой энергии почти в 30 раз меньше. Это позволяет существенно поднять удельные показатели и двигателей внутреннего сгорания, и двигателей постоянного объема. Многоточечное воспламенение стримерным разрядом дает возможность в разы увеличить скорость сжигания топлива и давление в камере сгорания по сравнению со стандартным искровым зажиганием. Детальное рассмотрение кадров съемки скоростной камерой процесса воспламенения позволяет сделать вывод, что преимущество в скорости сгорания и роста давления получены за счет объемного характера зажигания инициированным стримерным разрядом с развитой пространственной структурой. Влияние ультрафиолетового излучения не носит определяющего характера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в ходе реализации проекта “Создание опережающего научно-технического задела в области разработки передовых технологий малых газотурбинных, ракетных и комбинированных двигателей сверхлегких ракет-носителей, малых космических аппаратов и беспилотных воздушных судов, обеспечивающих приоритетные позиции российских компаний на формируемых глобальных рынках будущего” (№ FZWF-2020-0015).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koch J., Kutz J.N. Modeling Thermodynamic Trends of Rotating Detonation Engines // *Phys. Fluids*. 2020. V. 32. 126102.
2. Полежаев Ю.В., Стоник О.Г. От дефлаграции до детонации – три режима горения // *ТВТ*. 2010. Т. 48. № 4. С. 561.
3. Борисов А.А. Иницирование детонации в газовых и двухфазных смесях. В кн.: Импульсные детонационные двигатели / Под ред. Фролова С.М. М.: Торус Пресс, 2006. С. 159.
4. Бакланов Д.И., Голуб В.В., Иванов К.В., Кривокрылов М.С. Переход горения в детонацию в канале диаметром меньше критического диаметра существования стационарной детонации // *ТВТ*. 2012. Т. 50. № 2. С. 258.
5. Denissenko P., Bulat M.P., Esakov I.I., Grachev L.P., Volkov K.N., Volobuev I.A., Uryev V.V., Bulat P.V. Ignition of Premixed Air/Fuel Mixtures by Microwave Streamer Discharge // *Combust. Flame*. 2019. V. 202. P. 417.
6. Volkov K. Laser-induced Breakdown and Detonation in Gasparticle and Gas-droplet Mixtures // *Horizons in World Physics* / Ed. Reimer A. Nova Sci. Publ., 2015. V. 284. P. 127.
7. Saifutdinov A.I., Kustova E.V., Karpenko A.G., Lashkov V.A. Dynamics of Focused Pulsed Microwave Discharge in Air // *Plasma Phys. Rep.* 2019. V. 45. № 6. P. 602.
8. Стариковская С.М., Александров Н.Л., Косарев И.Н., Киндышева С.В., Стариковский А.Ю. Воспламенение с помощью низкотемпературной плазмы. Кинетический механизм и экспериментальная проверка // *ХВЭ*. 2009. Т. 43. № 3. С. 259.
9. Starikovskiy A., Aleksandrov N. Plasma-assisted Ignition and Combustion // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2013. V. 39. P. 331.
10. Васильева О.Б., Кумкова И.И., Кузнецов В.Е., Рутберг А.Ф., Сафронов А.А., Ширяев В.Н. Возможности применения плазменных технологий для переработки органосодержащих веществ. Влияние формы кривой напряжения на режим работы плазмотрона // *ТВТ*. 2015. Т. 43. № 4. С. 494.
11. Чернышев С.Л., Скворцов В.В., Иванов В.В., Троциненко Г.А. Концепция создания и применения объемно-центрированного неравновесного разряда для поджига и интенсификации горения топлив в высокоскоростных потоках // *Авиационная промышленность*. 2013. № 2. С. 19.
12. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
13. Александров К.В., Грачев Л.П., Есаков И.И., Федоров В.В., Ходатаев К.В. Области реализации различных типов СВЧ-разряда в квазиоптических электромагнитных пучках // *ЖТФ*. 2006. Т. 76. № 11. С. 52.
14. Khodataev K.V. The Initial Phase of Initiated Undercritical Microwave Discharge // *AIAA Paper*. 2005. 2005-598.
15. Esakov I., Khodataev K.V. Applicability of Ionization Overheating Instability Theory for a Microwave Gas Discharge // *AIAA Paper*. 2012. 2012-1163.
16. Тропина А.А. Минимальная энергия воспламенения при зажигании импульсным наносекундным разрядом // *Авиационно-космическая техника и технология*. 2011. № 3(80). С. 73.
17. Ko Y., Anderson R.W., Arpaci V.S. Spark Ignition of Propane-air Mixture near the Minimum Ignition Energy. Part 1. An Experimental Study // *Combust. Flame*. 1991. V. 81. P. 75.
18. Phuoc T.X., White F.P. Laser-induced Spark Ignition of CH<sub>4</sub>/Air Mixtures // *Combust. Flame*. 1999. V. 119. P. 203.
19. Ju Y., Sun W. Plasma Assisted Combustion: Dynamics and Chemistry // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2015. V. 48. P. 21.
20. Adamovich I.V., Lempert W.R. Challenges in Understanding and Predictive Model Development of Plasma-assisted Combustion // *Plasma Phys. Controlled Fusion*. 2015. V. 57. № 1. 014001.
21. Bulat M.P., Bulat P.V., Denissenko P.V., Esakov I.I., Grachev L.P., Volkov K.N., Volobuev I.A. Numerical Simulation of Ignition of Premixed Air/Fuel Mixtures by Microwave Streamer Discharge // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2019. V. 47. № 1. P. 62.

УДК 621.039:62-622

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВНОЙ СМЕСИ $H_2-O_2-H_2O$ В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ ВОДОРОДНОГО ПАРОГЕНЕРАТОРА

© 2022 г. Р. З. Аминов\*, А. Н. Егоров, А. А. Рыжков

*Саратовский научный центр РАН, Саратов, Россия**\*E-mail: oeptran@inbox.ru*

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Выполнено численное исследование влияния подмешивания насыщенного водяного пара в стехиометрическую смесь водорода с кислородом при изотермическом процессе горения в реакторе идеального смешения. Исследование изотермического процесса горения смеси в реакторе позволяет определить для конкретных условий горения равновесный состав продуктов сгорания, возможный минимальный химический недожог. При исследовании процесса горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$  использовались 24 элементарные химические реакции. Полученные результаты расчетов позволяют при испытаниях экспериментальных установок контролировать эффективность камеры сгорания. Выявлено влияние давления в реакторе на скорость горения смеси. Как показывают расчеты, увеличение давления повышает скорость горения, уменьшает недожог. Определена предельная максимальная доля водяного пара, обеспечивающая устойчивый процесс горения в зависимости от размера реактора и давления реагирующей смеси.

DOI: 10.31857/S0040364422040172

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования по сжиганию водорода приобретают особую актуальность в связи с поиском альтернативных, прежде всего экологически чистых, технологий производства тепловой и электрической энергии [1]. При этом также подразумевается развитие водородной энергетики, например, в странах Европейского континента [2], в частности в Германии [3, 4]. Водородное топливо может стать одним из заменителей ископаемого топлива из-за отсутствия вредных выбросов при сгорании в кислородной среде [1, 2]. Экспериментально высокотемпературный стационарный режим горения впервые был осуществлен Лонгвелом и Вейсом [5] в реакторе идеального смешения. В результате полного интенсивного перемешивания в камере сгорания (реакторе) идеального смешения, где смесь подается по периферии цилиндра, а отводится от центра по оси цилиндра, можно достичь по всему объему реактора однородности свойств без образования заметной разницы концентраций реагирующей смеси. Реактор представляет собой широкую трубу с минимальным гидродинамическим сопротивлением и постоянной температурой горения. Горение протекает в изотермических условиях настолько энергично, что состав и температура газа на выходе из аппарата такие же, как и внутри него. Кинетические закономерности изотермического протекания реакции при энергичном протекании реакции рассмотрены в [6].

Температура продуктов горения водород-кислородной смеси в зависимости от давления достигает 2820–3760 К. Для увеличения срока службы водородного парогенератора, а также использования продуктов сгорания в качестве рабочего тела энергетических тепловых двигателей требуется снижение температуры горения водород-кислородной смеси. Для этого может осуществляться подмешивание низкотемпературного водяного пара (воды) в реакционный объем или на выходе из камеры сгорания. Исследования по применению в качестве топлива водород-кислородной смеси с примесью водяного пара в 1993 г. проводились в Японии и Германии [7–9]. В 2005 г. в Институте теплофизики СО РАН разработана экспериментальная установка и проведены тестовые испытания по сжиганию водород-кислородной смеси стехиометрического состава в потоке водяного пара [10]. В 2016 г. опубликованы результаты исследования процесса горения смесей водород-кислород и метан-кислород в среде слабонагретого водяного пара, выполненные совместно СО РАН, научно-производственным внедренческим предприятием “Турбокон” и Кузбасским государственным университетом [11]. В результате установлены основные закономерности при горении водород-кислородной смеси в потоке водяного пара, влияющие на полноту сгорания смеси. Показано, что при росте концентрации горючей смеси до 30% в суммарном потоке водяного пара доля несгоревшей горючей смеси снижается до 2%.

В 2020 г. сотрудниками Отдела энергетических проблем Саратовского научного центра РАН совместно с ОИВТ РАН проведено экспериментальное исследование сжигания водород-кислородной смеси при стехиометрическом соотношении и с избытком окислителя при внешнем водяном охлаждении камеры сгорания [12]. Кроме того, выполнены расчеты процессов горения и теплообмена в водород-кислородной камере сгорания с использованием вычислительной гидрогазодинамики, представляющей собой инструмент моделирования для анализа механики жидкости и газа, сложных тепловых и многофазных явлений. Определены параметры продуктов сгорания в зависимости от конструкции и геометрических размеров камеры сгорания. Показано, что увеличение внутреннего диаметра и длины камеры сгорания приводит к снижению фактического недожога при неизменном расходе топлива. При этом фактический недожог оказывается значительным за счет диссоциации продуктов сгорания при высоких температурах [13].

Сжигание водорода в кислородной среде также подразумевает преобразование получаемой энергии в тепло или электроэнергию. Однако высокая температура горения затрудняет использование существующих энергоустановок для данных целей. В настоящее время актуализировались исследовательские работы для поиска решения этой проблемы. Ведутся разработки водород-кислородных камер сгорания, в том числе с подмешиванием водяного пара в продукты сгорания. В [14] экспериментально обоснована целесообразность использования вихревого противоточного циркуляционного потока водяного пара для снижения температуры до 1350 К при сжигании стехиометрической водородно-кислородной смеси. В [15, 16] показан подход к снижению высокой температуры и повышению эффективности при стехиометрическом сгорании водорода и кислорода в двигателях внутреннего сгорания за счет образования и впрыска водяного пара и рециркуляции продуктов сгорания. В [17] исследована эффективность сгорания водорода в кислородной среде при разбавлении паром. Проведена оценка характера движения продуктов сгорания, перемешивания и полноты сгорания.

Проводятся исследования по повышению эффективности сжигания водородного топлива в кислородной среде. В [18] представлены результаты моделирования процесса горения в микрокамере сгорания с выпуклой платформой и проанализировано влияние высоты выпуклой платформы и скорости на входе на эффективность сгорания водородного топлива в кислороде. В [19] приведены результаты численного моделирования горения предварительно перемешанной водородно-кислородной смеси внутри прямоугольной микрокамеры сгорания с сегментированным каталитическим слоем для повышения эффективности горения.

В [20] с целью уменьшения выбросов  $\text{NO}_x$  на традиционных газотурбинных электростанциях предложен полузамкнутый газотурбинный цикл, основанный на сжигании водородно-кислородной смеси с подмешиванием водяного пара. Для этого авторами проведено исследование специальной водород-кислородной камеры сгорания для сжигания водородного топлива без предварительного смешения при различных давлениях. Показано, что стабилизация пламени улучшается при увеличении давления.

Как следует из приведенного выше, экспериментальные и численные исследования проведены в основном при ограниченном диапазоне значений давления в камере сгорания и заданной конструкции, поэтому остается не до конца изученным влияние давления на эффективность и параметры процессов горения водород-кислородной смеси, в том числе для случаев подмешивания водяного пара. В связи с этим становится актуальным исследование влияния особенностей процессов горения и теплообмена при сжигании водород-кислородной смеси с подмешиванием водяного пара при различных геометрических параметрах камеры сгорания и давлениях горючей смеси.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В настоящей работе рассмотрен способ снижения температуры горения водород-кислородной смеси за счет добавления насыщенного водяного пара. Исходными продуктами-реагентами являются газообразный водород и кислород, а также насыщенный водяной пар. Продукт химической реакции на выходе из камеры сгорания (реактора) – диссоциированный водяной пар. При этом рассмотрен идеальный процесс смешения, когда компоненты смеси подаются по периферии цилиндра, а продукты горения отводятся от центра по оси цилиндра при достижении по всему объему реактора однородности свойств без образования заметной разницы концентраций компонентов реагирующей смеси. Из этого следует, что предлагаемая методика не позволяет учесть механическое разбавление реагирующей смеси водяным паром и связанную с этим устойчивость горения. Учет этих факторов в большей степени необходим на завершающих этапах создания подобных водород-кислородных камер сгорания с конкретной системой подмешивания водяного пара, которая будет оказывать существенное влияние на итоговую эффективность процесса горения.

Горение протекает по изотермической реакции настолько энергично, что состав и температура газа на выходе из аппарата такие же, как и внутри него [13]. Горение исходной водород-кислородной смеси происходит в соответствии с элементарными химическими реакциями. Для исследования процессов при горении смеси  $\text{H}_2\text{--O}_2\text{--H}_2\text{O}$

используются представленные в [21] 24 элементарные химические реакции.

Поток энергии при сжигании стехиометрической смеси водорода с кислородом определяется как полная энтальпия образовавшегося диссоциированного водяного пара [22, 23]. В процессе горения в химических реакциях принимают участие молекулы водорода, кислорода, водяного пара, перекиси водорода  $H_2O_2$ ; атомы – водорода, кислорода; радикалы –  $OH$ ,  $HO_2$ . Реакции идут через простые двойные и тройные столкновения. Образование конечного продукта – диссоциированного водяного пара – происходит в результате последовательного чередования реакций с участием активных центров – атомов водорода, кислорода, радикалов  $OH$  и  $HO_2$ ,  $H_2O_2$  [23, 24].

Полная энтальпия 1 кмоль диссоциированного водяного пара определяется по выражению [22, 24]

$$Q_d = \left( Q_{H_2O} (1 - \mu_{H_2O}) + \sum_1^b Q_i \mu_i + \sum_1^f H_i \mu_i \right),$$

где  $Q_{H_2O}$  – теплота образования, кДж/кмоль;  $\mu_{H_2O}$  – мольная доля  $H_2O$ ;  $Q_i$  – теплота образования компонентов продуктов реакции горения, кДж/кмоль;  $b = 6$  – количество реакций образования атомов  $H$ ,  $O$ , радикалов  $OH$ ,  $HO_2$  и перекиси водорода  $H_2O_2$ ;  $f = 8$  – общее количество компонентов смеси ( $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ );  $H_i$  – энтальпия компонентов, кДж/кмоль;  $\mu_i$  – мольная доля компонентов.

В расчетах используется энтальпия, отнесенная к 1 кг продуктов сгорания: полная удельная энтальпия  $q_d = Q_d/M$ ; удельная энтальпия  $h_j = H_j/M$ , где  $M$  – молекулярная масса продуктов сгорания, кг/кмоль.

Полная удельная тепловая энергия смеси  $H_2$ – $O_2$ – $H_2O$  на входе в реактор определяется по выражению

$$h_{rg} = q_d (1 - g_{ns}) + g_{ns} h_{ns} = (q_d + G_{ns} h_{ns}) / (G_{cc} + G_{ns}), \quad (1)$$

где  $h_{ns}$  – энтальпия насыщенного пара, кДж/кг;  $g_{ns}$  – массовая доля насыщенного водяного пара  $g_{ns} = G_{ns}/G$ ;  $G_{ns}$  – массовый расход насыщенного пара, кг/с;  $G$  – общая масса смеси  $H_2$ – $O_2$ – $H_2O$ :  $G = G_{cc} + G_{ns}$ ;  $G_{cc} = 1$  кг/с – расход стехиометрической смеси  $H_2$ – $O_2$ .

Стоит отметить, что температура исходных компонентов водорода и кислорода соответствует нормальным условиям, а температура водяного пара – температуре насыщения при рассматриваемом давлении в реакторе.

Скорость химической реакции определяется выражением

$$w = -\frac{da}{dt} = -\frac{d}{dt} \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle,$$

где  $N$  – количество вещества, моль;  $V$  – объем,  $cm^3$ ;  $t$  – время, с;  $a$  – концентрация вещества, моль/ $cm^3$ .

Зависимость скорости элементарной химической реакции от температуры и концентрации реагентов определяется уравнением Аррениуса, которое связывает константу скорости химической реакции с температурой и энергией активации [6]:

$$w = k a_1 a_2.$$

Здесь  $a_1$  и  $a_2$  – молярные концентрации первого и второго реагентов бимолекулярной химической реакции, моль/ $cm^3$ ;  $k$  – константа скорости химической реакции:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} = A_0 T^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации, кДж/кмоль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(кмоль К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $m$  – показатель степени.

Множитель  $A$  в выражении (2) мало зависит от температуры (для данной реакции) и в отдельных расчетах принимается постоянной величиной.  $A$  отражает общее число столкновений частиц в единицу времени, а также вероятность распада так называемого “активированного комплекса”

на исходные вещества. Множитель  $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  характеризует долю частиц, обладающих энергией, достаточной для вступления в реакцию (долю активных молекул). Константы скорости определяются экспериментально [24].

В дальнейшем в методике расчетов для обозначения рассчитываемых скоростей реакций образования или расходования компонентов приняты индексы  $j = 1-8$ , для концентрации компонентов используются эти же индексы. Принятые обозначения представлены в таблице.

В 24 элементарных реакциях горения водород-кислородной смеси, представленных в [21], рассмотрены двойные столкновения реагентов. В элементарных бимолекулярных реакциях при простых двойных столкновениях скорость в  $i$ -й реакции  $j$ -го компонента записывается выражением

$$w_{ij} = k_i a_i a_{1i},$$

где  $k_i$  – константа скорости  $i$ -й реакции;  $a_i$  и  $a_{1i}$  – молярные концентрации первого и второго  $j$ -компонента  $i$ -й реакции.

Например, для первой элементарной химической реакции ( $H + O_2 = OH + O$ ) из 24, используемых в расчетах, скорость расходования реагента  $H$  соответствует записи  $w_{11} = -k_1 a_1 a_5$ ; скорость расходования реагента  $O_2$  –  $w_{15} = -k_1 a_1 a_5 = w_{11}$ ; скорость образования  $OH$  –  $w_{12} = k_1 a_1 a_5 = -w_{11}$ ; скорость об-

Обозначения рассчитываемых величин

Индексы	1	2	3	4	5	6	7	8
Компоненты	H	OH	O	HO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Концентрации	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$
Скорости	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_5$	$w_6$	$w_7$	$w_8$

разования O –  $w_{13} = k_1 a_1 a_5 = w_{12}$ . Для третьей реакции ( $H_2 + OH = H_2O + H$ ):  $w_{36} = -k_3 a_6 a_2$ ,  $w_{32} = -k_3 a_6 a_2 = w_{36}$ ,  $w_{37} = k_3 a_6 a_2 = -w_{36}$ ;  $w_{31} = k_3 a_6 a_2 = -w_{36}$  (обозначения коэффициентов см. в таблице).

Итоговая скорость образования компонентов смеси в 24 элементарных химических реакциях горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$  определяется выражением [24]

$$W_j = \sum_{i=1}^{24} w_{ij}, \quad (3)$$

где  $w_{ij}$  – скорость образования  $j$ -компонента в  $i$ -реакции, моль/(см<sup>3</sup> с).

Очевидно, что для обеспечения образования диссоциированного водяного пара равновесного состава при сжигании исходной горючей смеси  $H_2-O_2-H_2O$  продолжительность пребывания продуктов горения в камере сгорания должно быть не меньше времени, необходимого для завершения химической реакции горения.

Сохранение энергии в процессе осуществления химических реакций при отсутствии потерь тепла в окружающую среду определяется выражением [6, 24]

$$\frac{G}{V_p} \left( \sum_1^8 h_j g_j - \sum_1^3 h_i g_i \right) = QW(T), \quad (4)$$

где  $G$  – массовый расход реагентов, кг/с;  $V_p$  – объем реактора, м<sup>3</sup>; отношение  $G/V_p$  определяется температурой горения, температурой и свойствами исходных реагентов;  $\left( \sum_1^8 h_j g_j - \sum_1^3 h_i g_i \right)$  – удельный тепловой эффект реакции горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$ , кДж/кг;  $h_j, g_j$  – энтальпия и относительный массовый расход продуктов горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$ , кДж/кг;  $h_i, g_i$  – энтальпия и относительный массовый расход исходных реагентов стехиометрической смеси  $H_2-O_2$  и насыщенного водяного пара, кДж/кг.

Функция тепловыделения  $QW(T)$  зависит от температуры горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$  и определяется произведением полной удельной энтальпии компонентов на итоговую скорость их образования  $W_i$  в элементарных химических реакциях (3) [6, 24]:

$$QW(T) = \sum_1^8 (Q_i + H_i) W_i. \quad (5)$$

Горение смеси в реакторе рассматривается при постоянном давлении. При расчете скорости потока учитывается изменение объемного расхода диссоциированного водяного пара при добавлении охлаждающей среды (водяного пара) из-за изменения температуры и массы исходной смеси:

$$V_{cm} = Gv_{cm}, \quad (6)$$

где  $v_{cm}$  – удельный объем диссоциированного пара, рассчитанный по температуре продуктов сгорания смеси  $H_2-O_2-H_2O$  на выходе из реактора [23, 25, 26].

Время прохождения смеси через реактор  $t_{cm}$  определяется скоростью потока смеси и равно отношению объема реактора  $V_p$  к объемному расходу смеси  $V_{cm}$ :

$$t_{cm} = \frac{V_p}{V_{cm}}. \quad (7)$$

При определении предельной доли насыщенного водяного пара в исходной смеси  $H_2-O_2-H_2O$ , обеспечивающей равновесное горение, выполняются промежуточные расчеты объема камеры сгорания, отнесенного к расходу продуктов сгорания с изменением доли насыщенного водяного пара в смеси:

$$\frac{V_p}{Gv_{cm}} = \left( \sum_1^8 h_j g_j - \sum_1^3 h_i g_i \right) \frac{1}{QW(T)}. \quad (8)$$

При этом время протекания химической реакции, необходимое для завершения образования диссоциированного водяного пара равновесного состава при определяемой температуре горения, получается из решения уравнения

$$\frac{V_p}{Gv_{cm}} = \frac{\left( \sum_1^8 h_j g_j - \sum_1^3 h_i g_i \right)}{\sum_1^8 (Q_i + H_i) W_i v_{cm}}. \quad (9)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температура горения определяется с использованием таблицы из [26] как функция энтальпии продуктов горения в реакторе, рассчитанной по

выражению (1) в зависимости от массовой доли насыщенного водяного пара в исходной смеси и давления в реакторе. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Увеличение доли подмешиваемого водяного пара приводит к более существенному снижению температуры горения. При этом температура в реакторе в меньшей степени зависит от давления, что связано с увеличением влияния параметров подмешиваемого водяного пара, которые относительно слабо зависят от давления, и со снижением степени диссоциации за счет меньшей температуры в реакторе.

Итоговые скорости образования компонентов в интервале температуры горения от 1400 до 2800 К для давлений горючей смеси от 0.1 до 10 МПа рассчитаны с использованием формулы (3) и представлены графическими зависимостями на рис. 2. Расчеты выполнены при условии протекания равновесных химических процессов в элементарных реакциях горения в реакторе при подаче насыщенного водяного пара с массовой долей от 45 до 82%.

Увеличение расхода насыщенного водяного пара в реакторе приводит к увеличению скорости потока и сокращению времени пребывания смеси в реакторе. Для принятого размера реактора это может привести к недостаточности времени для завершения химической реакции превращения водород-кислородной смеси в диссоциированный водяной пар с равновесным составом и к увеличению недожога водорода, поэтому при проектировании камер сгорания со впрыском охлаждающей среды (водяного пара) требуется соответствующее изменение размеров. Минимальный размер реактора для принятой доли насыщенного водяного пара и получаемой температуры смеси определяется равенством продолжительности реакции и времени пребывания горючей смеси в реакторе.

Дальнейшие расчеты выполнены для расхода 1 кг/с исходных реагентов и образовавшихся продуктов сгорания, температура горения которых уменьшается при увеличении доли насыщенного пара, что приводит к уменьшению удельного объема продуктов сгорания и увеличению времени их пребывания в реакторе принятого объема. На рис. 3 представлены результаты расчетов продолжительности пребывания смеси в реакторе в зависимости от температуры горения при давлениях 6 и 0.1 МПа. В одинаковых диапазонах температуры горения продолжительность пребывания смеси отличается примерно в 58 раз, а, следовательно, объем реактора для сжигания смеси при давлении 0.1 МПа должен быть больше в 58 раз для обеспечения равновесного горения.

Допустимая максимальная доля насыщенного водяного пара в исходной смеси определяется решением системы уравнений (4)–(9) графоаналитическим методом, достигая равенства времени нахождения исходных компонентов в реакторе и вре-

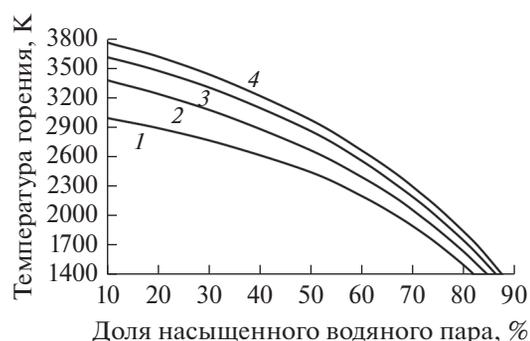


Рис. 1. Температура горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$  в зависимости от доли насыщенного водяного пара в общей массе смеси, подаваемой в реактор при давлениях: 1 – 0.1 МПа, 2 – 1, 3 – 6, 4 – 10.

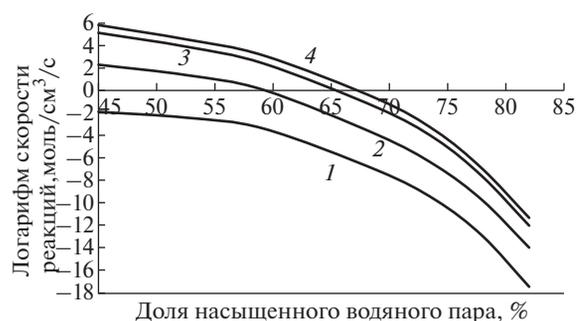


Рис. 2. Итоговые скорости реакций образования продуктов сгорания смеси  $H_2-O_2-H_2O$  в зависимости от доли насыщенного водяного пара для давлений: 1 – 0.1 МПа, 2 – 1, 3 – 6, 4 – 10.

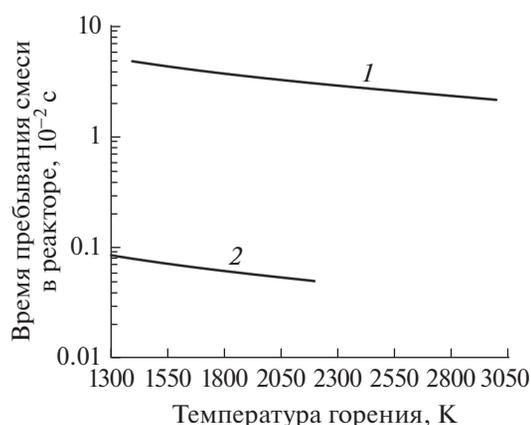


Рис. 3. Время пребывания смеси в реакторе в зависимости от температуры смеси в реакторе объемом  $0.005 \text{ м}^3$  при давлении 6 МПа (1) и 0.1 (2).

мени, необходимого для завершения химической реакции и образования диссоциированного водяного пара равновесного состава при минимальном недожоге водорода. Расчеты проведены при давлении 6 МПа и расходе 1 кг/с стехиометрической смеси  $H_2-O_2$  и предельной доли насыщенного водяного пара для реактора объемом 0.005 и  $0.01 \text{ м}^3$ .

Рис. 4 приведен для определения максимальной доли подмешиваемого в горючую смесь  $H_2-O_2$  насыщенного водяного пара, обеспечивающей устойчивую химическую реакцию горения и минимальную температуру продуктов сгорания. На оси ординат показано время, необходимое для образования равновесной смеси, и продолжительность пребывания смеси в реакторе. Максимальная доля насыщенного водяного пара определяется как пересечение кривых продолжительности пребывания реагирующей смеси в реакторе и необходимого времени для завершения химической реакции образования диссоциированного водяного пара равновесного состава. Слева от точки пересечения кривых на рис. 4 доля насыщенного водяного пара соответствует зоне образования продуктов сгорания равновесного состава. Справа от точки пересечения кривых, т.е. при доле впрыска водяного пара более 76.8% от массового расхода горючей смеси  $H_2-O_2-H_2O$  для реактора объемом  $0.005\text{ м}^3$  и 77.15% для реактора объемом  $0.01\text{ м}^3$ , на выходе из реактора образуется диссоциированный водяной пар неравновесного состава, что приводит к повышенному недожогу водорода. Из рис. 4 также следует, что увеличение объема реактора в два раза не приводит к существенному увеличению предельной доли подмешиваемого насыщенного пара. При этом определяющей величиной, влияющей на предельную долю водяного пара, является скорость химической реакции.

На рис. 5 представлена зависимость продолжительности химической реакции от температуры смеси при давлениях 6 и 0.1 МПа. Продолжительности протекания химической реакции горения при атмосферном давлении и давлении 6 МПа существенно различаются для рассматриваемых условий. Эффективность работы реактора значительно увеличивается при повышении давления смеси за счет увеличения скорости химической реакции.

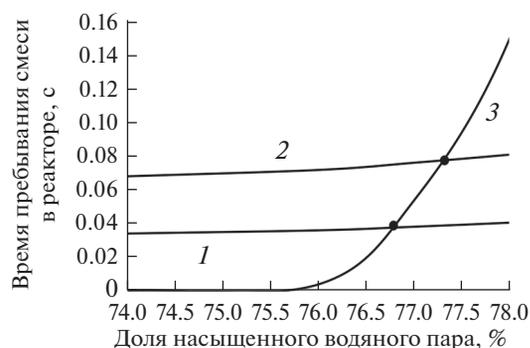


Рис. 4. Зависимость времени пребывания горючей смеси в реакторе при давлении 6 МПа: 1 — при  $V_p = 0.005\text{ м}^3$ , 2 — 0.01, 3 — продолжительность химической реакции.

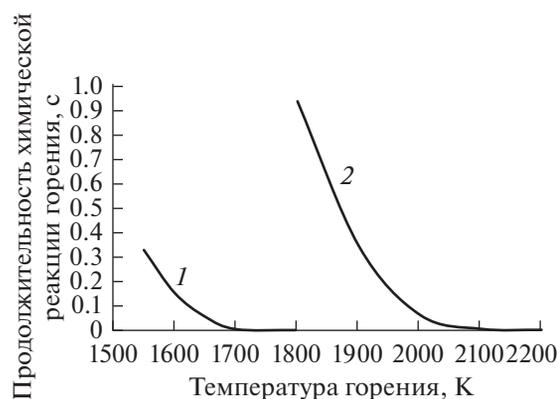


Рис. 5. Зависимость продолжительности химической реакции от температуры при давлении смеси 6 МПа (1) и 0.1 (2).

На рис. 6 представлена зависимость недожога водорода от доли подмешиваемого насыщенного водяного пара в горючей смеси для различных давлений в реакторе. Доля водорода в продуктах сгорания превышает 2% при доле подмешиваемого водяного пара более 47% и давлении 10 МПа и более 62% при 0.1 МПа. При снижении температуры горения, которая достигается увеличением доли подмешиваемого насыщенного водяного пара (см. рис. 1), недожог снижается до 2% при температуре 2140 К и давлении 0.1 МПа и 3030 К при 10 МПа. Таким образом, недожог водорода снижается при увеличении доли подмешиваемого насыщенного водяного пара из-за снижения температуры только при условии достижения после смешения диссоциированным водяным паром равновесного состава. При неравновесном горении доля недожога всегда больше. При определении результатов, представленных на рис. 6, принято, что содержание водорода (недожог) в продуктах сгорания определяется по равновесному составу диссоциированного водяного пара и зависит от температуры продуктов сгорания.

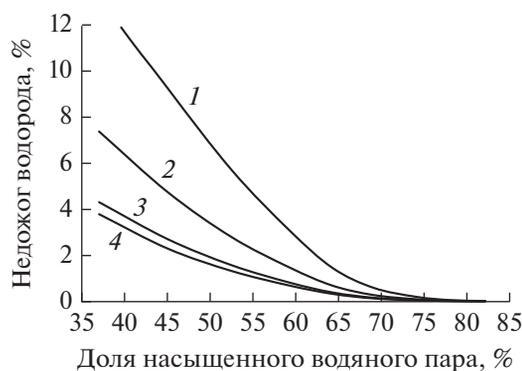


Рис. 6. Зависимость недожога водорода от доли подмешиваемого насыщенного водяного пара при давлениях: 1 — 0.1 МПа, 2 — 1, 3 — 6, 4 — 10.

Как было сказано выше, в условиях идеального реактора не учитывается влияние разбавления реагирующей смеси  $H_2-O_2$  насыщенным водяным паром на вероятность успешного завершения реакции горения, что может приводить к некоторым неточностям при определении недожога водорода. Поэтому дополнительно проведено компьютерное моделирование процесса горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$  для аналогичных начальных условий на основе вычислительной гидрогазодинамики. При этом использовалась расчетная модель Species Transport, включающая в себя механизм детального описания реакций Eddy Dissipation Concept и кинетические уравнения на базе формулы Аррениуса [27]. Рассмотрена цилиндрическая камера сгорания, в которой водяной пар подается вместе с окислителем [7], с учетом выполнения условий образования продуктов сгорания равновесного состава.

На рис. 7 представлены результаты расчета температуры горения и недожога водорода в зависимости от доли подмешиваемого пара, полученные на основе компьютерного моделирования. При аналогичных начальных условиях температура горения оказывается ниже, а недожог водорода выше. Это вызвано тем, что модель расчета, применяемая при компьютерном моделировании, позволяет учесть механическое разбавление реагирующей смеси водяным паром и снижение вероятности прохождения химических реакций горения. Наибольшая разница в определении температуры горения и недожога водорода достигается при наибольшей доле подмешиваемого пара, что логично.

Также в процессе компьютерного моделирования определена максимальная доля подмешиваемого пара, при которой выполняется условие возможности горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$ . Как показали расчеты, при увеличении доли подмешиваемого водяного пара более 27% стабильное горение смеси  $H_2-O_2-H_2O$  невозможно. Поэтому результаты расчета процессов горения  $H_2-O_2-H_2O$  в заданной камере сгорания при доле подмешиваемого водяного пара более 27% получены при ступенча-

том подмешивании пара: 27% подается непосредственно в смеси  $H_2-O_2-H_2O$ , а оставшаяся часть — в образующиеся продукты сгорания. Стоит отметить, что полученные результаты применимы только для конкретной камеры сгорания и способа подмешивания водяного пара.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнены расчетные исследования изотермического сжигания стехиометрической водород-кислородной смеси с подмешиванием насыщенного водяного пара в перспективном гомогенном химическом реакторе идеального смешения. Показана эффективность использования водяного пара при сжигании водорода для снижения температуры горения, что позволяет снизить затраты на производство водородного парогенератора и повысить его надежность и эффективность.

2. Определено влияние количества насыщенного водяного пара в горючей смеси на температуру горения. Увеличение доли насыщенного водяного пара до 82% снижает температуру горения смеси с 3600 до 1400 К. Показано влияние доли подмешиваемого насыщенного водяного пара в смеси на недожог водорода и скорость горения смеси при давлениях 10, 6, 1, 0.1 МПа. При увеличении давления горючей смеси от 0.1 до 10 МПа скорость горения увеличивается, а недожог водорода при доле насыщенного водяного пара 46% уменьшается с 10 до 2%, при доле насыщенного водяного пара 62.5% — с 2 до 0.4%.

3. Доказано, что определяющим показателем, влияющим на предельную долю подмешиваемого водяного пара, является скорость химических реакций. При этом подмешивание водяного пара существенно увеличивает время достижения равновесного состояния. Так, увеличение доли подмешиваемого водяного пара с 76 до 78% увеличивает время достижения равновесного состояния с 0.0037 до 0.151 с.

4. Показано, что изменение размеров реактора слабо влияет на величину допустимой доли подмешиваемого насыщенного водяного пара. При увеличении объема реактора в два раза предельные доли подмешиваемого водяного пара увеличиваются на 0.35%. При снижении давления сжигаемой смеси для достижения минимального недожога объем реактора также необходимо существенно увеличивать. При снижении давления в реакторе с 6 до 0.1 МПа объем реактора следует увеличить более чем в 50 раз. При этом подача исходных реагентов в количестве 1 кг/с в реактор объемом 0.005 и 0.01 м<sup>3</sup> при давлении 6 МПа обеспечивает устойчивое горение смеси  $H_2-O_2-H_2O$  при подмешивании 76.8 и 77.3% насыщенного водяного пара соответственно. Температура продуктов сгорания при предельной доле насыщенного водяного пара составляет 1860–1900 К.

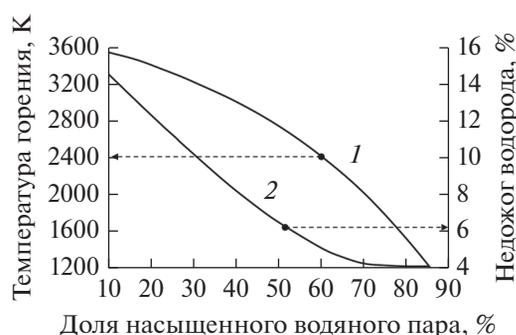


Рис. 7. Зависимость температуры горения  $H_2-O_2-H_2O$  смеси (1) и недожога водорода (2) от доли подмешиваемого насыщенного водяного пара при 6 МПа.

5. Проведено компьютерное моделирование процесса горения смеси  $H_2-O_2-H_2O$  с использованием расчетной модели Species Transport, которая позволяет учесть механическое разбавление реагирующей смеси водяным паром и снижение вероятности прохождения химических реакций горения. Показано, что при аналогичных начальных условиях температура горения оказывается ниже на 1.53 и 22.13%, а недожог водорода выше на 8.8 и 99.95% при 10 и 85% подмешиваемого водяного пара соответственно. При увеличении доли подмешиваемого водяного пара более 27% стабильное горение смеси  $H_2-O_2-H_2O$  невозможно. Стоит отметить, что полученные результаты применимы только для конкретных камеры сгорания и способа подмешивания водяного пара.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olabi A.G., Bahri A.S., Abdelghafar A.A., Baroutaji A., Sayed E.T., Alami A.H., Rezk H., Abdelkareem M.A. Large-scale Hydrogen Production and Storage Technologies: Current Status and Future Directions // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 45. P. 23498.
2. Frischmuth F., Härtel P. Hydrogen Sourcing Strategies and Cross-Sectoral Flexibility Trade-Offs in Net-Neutral Energy Scenarios for Europe // Energy. 2022. V. 238. Part B. 121598.
3. Neuwirth M., Fleiter T., Manz P., Hofmann R. The Future Potential Hydrogen Demand in Energy-Intensive Industries – A Site-Specific Approach Applied to Germany // Energy Convers. Manage. 2022. V. 252. 115052.
4. Peterssen F., Schlemminger M., Lohr C., Niepelt R., Bensmann A., Hanke-Rauschenbach R., Brendel R. Hydrogen Supply Scenarios for a Climate Neutral Energy System in Germany // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 28. P. 13515.
5. Longwell J.P., Weiss M.A. High Temperature Reaction Rates in Hydrocarbon Combustion // Ind. Eng. Chem. 1955. V. 47. P. 1634.
6. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
7. Development of Hydrogen-combustion Turbine. 1998. [https://www.ena.or.jp/WE-NET/report/1998/english/8\\_2.htm](https://www.ena.or.jp/WE-NET/report/1998/english/8_2.htm)
8. Fröhlke K., Haidn O.J. Spinning Reserve System Based on  $H_2/O_2$  Combustion // Energy Convers. Manage. 1997. V. 38. № 10–13. P. 983.
9. Haidn O.J., Fröhlke K., Carl J., Weingartner S. Improved Combustion Efficiency of a  $H_2/O_2$  Steam Generator for Spinning Reserve Application // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. V. 23. № 6. P. 491.
10. Грязнов А.Н., Малышенко С.П. Парогенератор. Патент РФ 2309325. Заявл. 19.12.05; опубл. 27.10.07.
11. Прибатурин Н.А., Федоров В.А., Алексеев М.В., Богомолов А.Р., Сорокин А.Л., Азиханов С.С., Шевырев С.А. Экспериментальное исследование процесса горения смесей водород–кислород и метан–кислород в среде слабоперегретого водяного пара // Теплоэнергетика. 2016. № 5. С. 31.
12. Аминов Р.З., Счастливцев А.И., Байрамов А.Н. Экспериментальная оценка состава генерируемого пара при сжигании водорода в кислороде // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 437.
13. Аминов Р.З., Егоров А.Н. Исследование процессов в камере сгорания водорода в кислородной среде // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 821.
14. Guryanov A.I., Piralishvili Sh.A., Guryanova M.M., Evdokimov O.A., Veretennikov S.V. Counter-current Hydrogen–Oxygen Vortex Combustion Chamber. Thermal Physics of Processing // J. Energy Inst. 2020. V. 93. № 2. P. 634.
15. Haller J., Link T. Thermodynamic Concept for an Efficient Zero-Emission Combustion of Hydrogen and Oxygen in Stationary Internal Combustion Engines with High Power Density // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 44. P. 27374.
16. Wu Z., Wu J., Kang Z., Deng J., Hu Z., Li L. A Review of Water-steam-assist Technology in Modern Internal Combustion Engines // Energy Rep. 2021. V. 7. P. 5100.
17. Tanneberger T., Schimek S., Paschereit C.O., Stathopoulos P. Combustion Efficiency Measurements and Burner Characterization in a Hydrogen-Oxyfuel Combustor // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 56. P. 29752.
18. Pan J., Wang X., Lu Q., Chen L., Wang Y., Quaye E.K. Effect of Convex Platform Structure on Hydrogen and Oxygen Combustion Characteristics in Micro Combustor // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 18. P. 10973.
19. Lu Q., Pan J., Hu S., Tang A., Shao X. Hetero-/Homogeneous Combustion of Premixed Hydrogen–Oxygen Mixture in a Micro-reactor with Catalyst Segmentation // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 28. P. 12387.
20. Fan Y., Tsujimura T., Iki N., Kurata O., Furutani H. Investigation of Non-Premixed Hydrogen–Oxygen Impinging Jet Flame Under Steam Dilution // Proc. ASME Turbo Expo 2021: Turbomachinery Technical Conference and Exposition. 2021. V. 3B. Combustion, Fuels, and Emissions. V03BT04A005.
21. Aminov R.Z., Gudym A.A. The Effect of the Composition of Elementary Chemical Reactions and the Uncertainty of the Rate Constants on the Accuracy of Calculating the Rate of Hydrogen Oxidation // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1111. 012021.
22. Кессельман П.М., Бланк Ю.И., Могилевский В.И. Термодинамические свойства термически диссоциированного водяного пара при температурах 1600–6000 К и давлениях 0.1–1000 бар // ТВТ. 1968. Т. 6. № 4. С. 658.
23. Аминов Р.З., Гудым А.А. Расчет калорических свойств диссоциированного водяного пара при высоких температурах // Теплоэнергетика. 2014. № 11. С. 55.
24. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. Роль радикалов  $HO_2$  в окислении водорода в области третьего предела самовоспламенения // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 358.
25. Аминов Р.З., Гудым А.А. Уравнения для вычисления свойств диссоциированного водяного пара // Теплоэнергетика. 2017. № 8. С. 57.
26. Аминов Р.З., Гудым А.А. Уравнения для промышленных расчетов термодинамических свойств высокотемпературного диссоциированного водяного пара // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 383.
27. Benim A.C., Pfeiffelmann B. Comparison of Combustion Models for Lifted Hydrogen Flames within RANS Framework // Energies. 2020. V. 13. № 1. P. 152.

УДК 536.422;536.424

## РОСТ СУБМИЛЛИМЕТРОВЫХ СФЕРУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ НАГРЕВЕ

© 2022 г. В. П. Полищук\*, И. С. Самойлов\*\*, Р. Х. Амиров, В. И. Киселев

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**\*E-mail: polistchuk@mail.ru**\*\*E-mail: pulse@ihed.ras.ru*

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Описан процесс формирования и роста углеродных образований различной формы размером до 0.3 мм на поверхности графитовых образцов, выдерживавшихся при температуре ~3 кК в течение ~10<sup>3</sup> с в аргоне при давлении ~50 кПа. Обсуждаются возможные механизмы формирования образований (сферул), предполагается, что важную роль в этих процессах может играть эмиссия углеродных микрочастиц из образца.

DOI: 10.31857/S0040364422030152

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] представлены результаты исследований процессов в графитовых образцах, нагреваемых электрическим током и выдерживаемых в атмосфере аргона в течение ~10<sup>3</sup> с при температуре ~3 кК. В данных работах были кратко описаны образования размером до 0.3 мм, выраставшие на поверхности образцов за время выдержки. Для этих образований использовался термин “сферулы”, что соответствовало их преобладающей геометрической форме, представлявшей собой либо застывшие деформированные капли, либо округлые агломераты, состоявшие из более мелких слипшихся частиц (“снеговика”). Вместе с тем на поверхности при определенных условиях формировались также стержневидные образования, которые имели вид либо столбиков, либо “иголок”, причем у последних отношение длины к поперечному размеру могло достигать ~10.

В литературе [4–6] описаны субмиллиметровые образования, которые вырастали на поверхности графита при высоких температурах и обладали однотипной геометрической формой: либо округлой, либо стержневидной. В экспериментах [4, 5] на поверхности образцов после длительного нагрева электрическим током до ~3 кК наблюдались округлые образования, которые в работе [5] названы “глобулами”. В монографии [6] описана технология получения из графита нитевидных кристаллов, у которых отношение длины к диаметру могло составлять ~10.

Цель данной работы — анализ механизмов роста сферул, наблюдавшихся в экспериментах [1–3]. Далее в тех случаях, когда конкретная форма обра-

зований не уточняется, для их обозначения используется термин “сферулы”.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И СИСТЕМА ДИАГНОСТИКИ

Использовалась экспериментальная установка, описанная в работах [1–3, 7]. Образцы изготавливались из стержней спектрального графита, в котором суммарное содержание примесей не превышало 0.01%. Исходный диаметр стержней — 6 мм, длина образцов — 80 мм. В центральной части образцов выполнена проточка диаметром  $d_0 \cong 3$  мм и длиной 20 мм. Удельное сопротивление используемого графита при комнатной температуре — 11 мкОм, его плотность  $\rho = 1.7$  г/см<sup>3</sup>. Образцы жестко фиксировались в молибденовых держателях.

Эксперименты проводились в атмосфере аргона при начальном давлении  $p_0$  30–90 кПа. Использовался аргон с объемной долей примесей менее 0.007%. Во время экспериментов давление в камере из-за нагрева возрастало на ~5%. Для нагрева образцов использовался трехфазный выпрямитель с выходным напряжением 380 В и максимальным током 220 А. Величина тока через образец задавалась реостатом. Регистрировались ток через образец  $I$  и падение напряжения на нем. Характерное значение напряжения на образце составляло ~10 В, ток через него ~100 А.

Основная измеряемая величина — это максимальная температура образца  $T_m$ , которая достигалась в центре проточки. Температура  $T_m$  измерялась яркостными пирометрами ЭОП-66 и IS-140 на длинах волн 0.65 и 0.9 мкм соответственно. Пространственное разрешение ЭОП-66 составляет

## Условия выдержки образцов

Номер эксперимента	Давление $p_0$ , кПа	Температура образца, кК		Время выдержки $t_h$ , мин ( $10^3$ с)
		начальная $T_i$	конечная $T_f$	
165	50	2.94	3.17	18 (1.1)
86	40	2.98	3.08	8 (0.48)
71	33	2.72	2.94	53 (3.2)
18	85	2.66	2.99	201 (7.3)
98	36	2.83	3.01	26 (1.6)
72	45	2.70	2.92	58 (3.5)
46	87	2.90	3.07	33 (2.0)

0.5 мм. Фотоэлектрический пирометр IS-140 имел следующие характеристики: пространственное разрешение – 0.9 мм; погрешность измерений при температуре свыше 1.5 кК – менее 0.5%. Значения спектральной степени черноты на длинах волн 0.9 и 0.65 мкм взяты соответственно из работ [7, 8]. Неоднородность температуры центральной части проточки на длине 10 мм не превышала 5%.

Для визуализации процессов, происходящих на поверхности проточки, ее увеличенное изображение проецировалось на экран.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**Морфология сферул и кинетика их роста.** В работах [1–3] приведена только краткая информация, описывающая образование сферул. В данной работе по результатам анализа около 80 экспериментов, отличающихся значениями температуры образцов  $T_m$  и длительностью их выдержки, установлены основные особенности процесса роста сферул. В некоторых экспериментах удавалось непосредственно наблюдать рост сферул, но основные выводы сделаны из анализа морфологии шаровых и стержневых сферул после разных экспериментов, отличающихся длительностью выдержки и значениями начальной и конечной температур выдержки.

В большинстве экспериментов начальная температура  $T_i$  процесса выдержки в центре проточки составляла 2.6–2.9 кК. Образец нагревался до этой температуры в течение примерно 10 мин ступенчатым увеличением тока, после чего ток поддерживался неизменным в течение времени  $t_h$ , длившемся от ~1 до ~100 мин. При зафиксированном токе происходил рост напряжения на образце и его температуры, что объясняется локальным увеличением удельного сопротивления графита [1–3]. Если температура  $T_m$  в процессе выдержки достигала ~3.3 кК, то образец разрушался и возникал дуговой разряд. Характеристики разряда и особенности его возникновения описаны в работах [7, 9, 10]. Длительность выдержки при зафиксированном токе нагрева, заканчивающейся разрушением образца, сокращалась с ростом начальной температуры  $T_i$ . При  $T_i \cong 2.7$  кК образец

разрушался через ~200 мин, а при  $T_i \cong 3.0$  кК через ~10 мин. За 10–100 с до разрушения образца при температуре  $T_m \cong 3.1$  кК вблизи поверхности проточки появлялись темные области (“тени”), скользившие вдоль нее со скоростью ~0.1 м/с [7, 10]. Эти “тени”, вероятно, обусловлены конвективными течениями с участием эмиссии углеродных микрочастиц с поверхности образца [10].

В экспериментах при появлении “теней” нагрев образца выключался для предотвращения разрушения образца либо уменьшался ток нагрева для увеличения времени высокотемпературной выдержки после достижения температуры  $T_m \cong 3.0$  кК. Уменьшение тока приводило к скачкообразному снижению температуры  $T_m$  на 0.1–0.2 кК. Во всех случаях конечная температура в центре проточки  $T_f$  была менее 3.2 кК. В таблице приведено время выдержки образцов  $t_h$ , значения начальной  $T_i$  и конечной  $T_f$  температур для ряда проведенных экспериментов.

На рис. 1 представлен фотоснимок центральной части образца № 165 ( $T_f = 3.17$  кК). На поверхности видно множество сферул размером до 0.3 мм, которые в основном представляли собой слипшиеся агломераты – “снеговики”. Кольцевые бороздки шириной ~0.1 мм оставлены токарным резцом; до высокотемпературной выдержки они выглядели более рельефно. Эти бороздки, как показали эксперименты, в которых поверхность проточки шлифовалась до их исчезновения, не влияли на рост сферул.

На рис. 2а показана часть проточки с примыкающей конической поверхностью (образец № 86). На поверхности проточки присутствует множество сферул различной формы, в центре проточки преобладают “снеговики” (рис. 2б). Коническая поверхность покрыта пленкой, образовавшейся во время эксперимента. Нередко на конической поверхности после эксперимента наблюдалась “паутинка” из углеродных нитей.

Преобладающая форма сферул определялась в основном начальной и конечной температурами образца во время выдержки. При начальном значении температуры образца 2.2 кК его температура не изменялась в течение выдержки  $t_h \cong 70$  мин, и

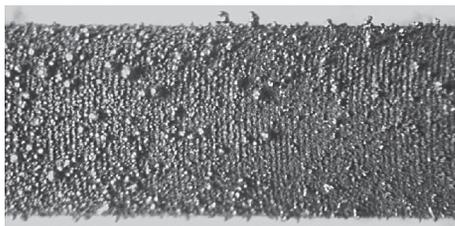


Рис. 1. Фрагмент центральной части образца № 65.

вид его поверхности не претерпел изменений. При более высокой начальной температуре ( $T_i \cong 2.4$  кК) за  $t_h \sim 10^2$  мин температура в центре проточки увеличивалась на  $\sim 0.1$  кК, ее поверхность становилась “пятнистой”, после эксперимента на ней наблюдались искривленные чешуйки размером  $\sim 0.1$  мм. Такие же чешуйки обнаруживались и на конической поверхности, примыкающей к проточке. Часть этих чешуек имела блестящую поверхность. Чешуйки образовывались, если температура поверхности не превышала  $\sim 2.6$  кК.

При температуре  $T_i$  свыше 2.6 кК в условиях зафиксированного тока нагрева увеличивались скорость роста температуры образца и изменение морфологии его поверхности, обусловленное ростом сферул. Следует отметить, что при близких значениях начальной температуры  $T_m$  в разных экспериментах скорость роста температуры при выдержке могла отличаться на десятки процентов.

Если во время выдержки температура  $T_m$  поднималась выше 2.7 кК, то на поверхности образовывались стержневые сферулы, имевшие вид “иголок” или “столбиков”. Обычно они вырастали по нормали к поверхности, редко могли стелиться вдоль нее. У иголок отношение высоты к поперечному размеру могло превышать  $\sim 10$  (см. ниже). С дальнейшим ростом температуры  $T_m$  относительное количество иголок уменьшалось, возможно, они трансформировались в столбики. На рис. 3 приведены снимки столбиков, полученные с помощью оптического микроскопа после эксперимента № 71. Высота столбиков – около 0.25 мм.

Если при начальной температуре  $T_i \cong 2.7$  кК конечная температура выдержки достигала  $T_f \cong 2.9$  кК, то столбиков на поверхности обычно было заметно больше, чем шаровых сферул. Дальнейшее увеличение температуры  $T_f$  приводило к утолщению столбиков и увеличению общего количества сферул. Если при этом конечная температура  $T_f < 3.0$  кК, то на поверхности могли сформироваться каплевидные сферулы (рис. 4, эксперимент № 18). Как видно, эти образования заметно отличаются от “снеговиков” на рис. 1 и 2б. В эксперименте № 18 время выдержки увеличено за счет уменьшения тока нагрева при  $T_m \cong 2.9$  кК.

Если начальная температура  $T_i$  составляла около 2.9 кК, то на поверхности после выдержки преоб-

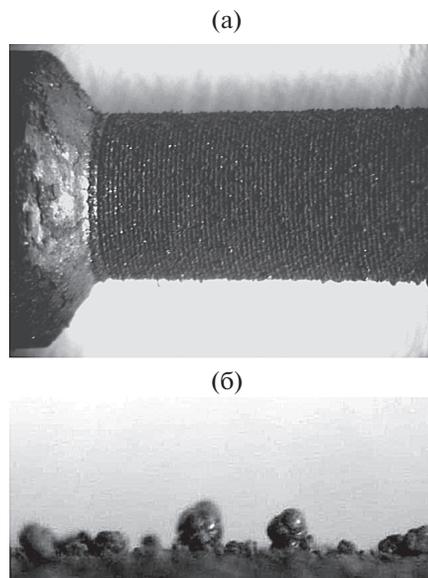


Рис. 2. Край проточки (а) и центральная часть проточки (б) образца № 86.

ладали шаровые сферулы или “снеговики”. На рис. 5 приведен фотоснимок “снеговика” высотой 0.25 мм (эксперимент № 98). Если температура  $T_f < 3.0$  кК, то на поверхности могли наблюдаться и шаровые, и стержневые сферулы, при более высокой температуре  $T_f$  на поверхности обнаруживались только шаровые сферулы или “снеговики” (рис. 1 и 2б).

На рис. 6а представлен снимок поверхности, полученный с помощью электронного микроскопа (эксперимент № 72), на рис. 6б–6ж приведены фрагменты этой поверхности с большим увеличением. Как видно, преобладают столбики и иголки высотой до 0.2 мм. Следует отметить, что на панорамном снимке образца № 72 иголок значительно меньше, чем столбиков. Размер “снеговиков”, состоящих из округлых фрагментов размером  $\sim 10$  мкм, был менее 50 мкм (рис. 6а, 6в и 6д), более крупные округлые сферулы отсутствовали.

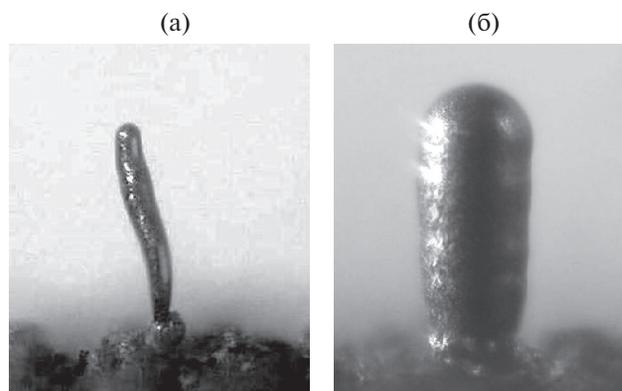


Рис. 3. Столбики, образец № 71.

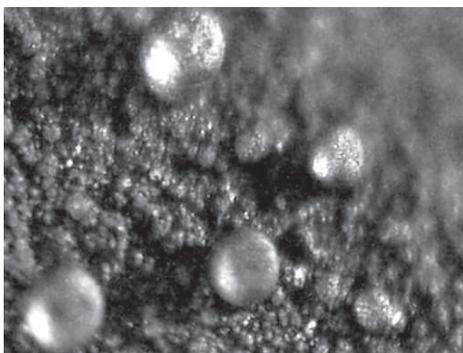


Рис. 4. Сферулы, образец № 18.



Рис. 5. “Снеговик”, образец № 98.

Длина иголок (рис. 6б, 6в) достигала 190 мкм, их максимальный диаметр  $\sim 10$  мкм (рис. 6б) и 25 мкм (рис. 6в).

На рис. 6г в увеличенном масштабе показано острие иголки с рис. 6в, диаметр острия иголки составляет  $\sim 1$  мкм. Внешний вид иголки позволяет предположить, что ее длина увеличивалась ступенчато по 0.5 мкм с изменением диаметра иголки на каждой ступени на 0.1 мкм. Ступеньки присутствуют по всей длине иголки, но в центральной части длина ступенек увеличивается до  $\sim 5$  мкм.

На рис. 6а видны также стержневые сферулы, утолщающиеся к закругленной вершине: “булава” (рис. 6д) высотой 110 мкм и максимальным диаметром  $\sim 20$  мкм и столбик (рис. 6е) высотой 180 мкм и максимальным диаметром 30 мкм. Сферулы в виде булавы наблюдались редко, при этом поперечный размер стержневых сферул вблизи поверхности образца нередко был меньше, чем на удалении от нее (рис. 3, 5, 6в и 6е). На боковой поверхности столбика (рис. 6е) просматриваются перетяжки, словно он надстраивался по высоте слоями либо толчками выдвигался с поверхности образца. Расстояние между перетяжками составляет  $\sim 5$  мкм. При большем увеличении (рис. 6ж) поверхность столбика выглядит пятнистой с размером неоднородностей  $\sim 1$  мкм. У основания столбика видна гроздь шаровых сферул размером  $\sim 10$  мкм, на остальной поверхности образца имеется множество округлых объектов размером  $\sim 1$  мкм.

В эксперименте № 46 для визуализации процесса роста сферул изображение проточки образца проецировалось на экран с тридцатикратным увеличением. В этом эксперименте за 33 мин температура  $T_m$  увеличилась с 2.9 до 3.07 кК. В начале выдержки на поверхности образца наблюдался рост тонкого вибрирующего волоска, высота которого за  $\sim 1$  мин увеличилась до 0.2 мм, затем волосок утолщался и через  $\sim 10$  мин превратился в шаровую сферулу. Возможно, столбик и булава (рис. 6е и 6д) также образовались в результате утолщения иголок.

По мере увеличения размеров иголок скорость их роста уменьшалась. Во всех экспериментах сфе-

рулы увеличивались в размерах в течение  $\sim 10$  мин после зарождения. Дальнейшая выдержка не приводила к заметному увеличению размера сферул, но изменяла вид их поверхности. Если сформировавшиеся сферулы выдерживались при температуре свыше 2.9 кК более  $\sim 30$  мин, то их поверхность утрачивала блеск. С увеличением начальной температуры  $T_i$  возрастала скорость роста сферул в высоту: при  $T_i \cong 3.0$  кК за время  $t_h \sim 1$  мин в центре проточки сформировались сферулы размером  $\sim 0.1$  мм с блестящей поверхностью.

По-видимому, помимо температуры и длительности выдержки есть и другие факторы, влияющие на рост сферул. В пользу этого свидетельствует то, что морфология и особенно количество сферул, выраставших в разных экспериментах при близких условиях выдержки, могли заметно отличаться.

Приведенное описание отражает только основное влияние температуры  $T_m$  на образование сферул, которое сводится к следующему. Сферулы начинали расти при температуре 2.7–2.8 кК. Если максимальная температура выдержки достигала около 2.9 кК, то на поверхности наблюдались в основном стержневые сферулы. При температуре свыше 3.0 кК на поверхности практически отсутствовали стержневые сферулы, а наблюдались главным образом каплеобразные сферулы или “снеговики”. Видимо, при температуре выдержки до 3.0 кК каплеобразные сферулы формировались в результате трансформации иголок.

Выше описаны сферулы, сформировавшиеся до разрушения образцов и возникновения дуги. В работе [9] представлена поверхность образцов, которые были подвергнуты кратковременному воздействию дуги в течение  $\sim 1$  с. В этих режимах время выдержки при высокой температуре и температура образца были выше, чем без дуги. Возможно, по этой причине сформировавшиеся сферулы были заметно крупнее, чем показанные на рис. 1–6. В эксперименте № 168 обнаружена самая большая сферула, имевшая вид “гусеницы” длиной 0.84 мм, лежащей на поверхности образ-

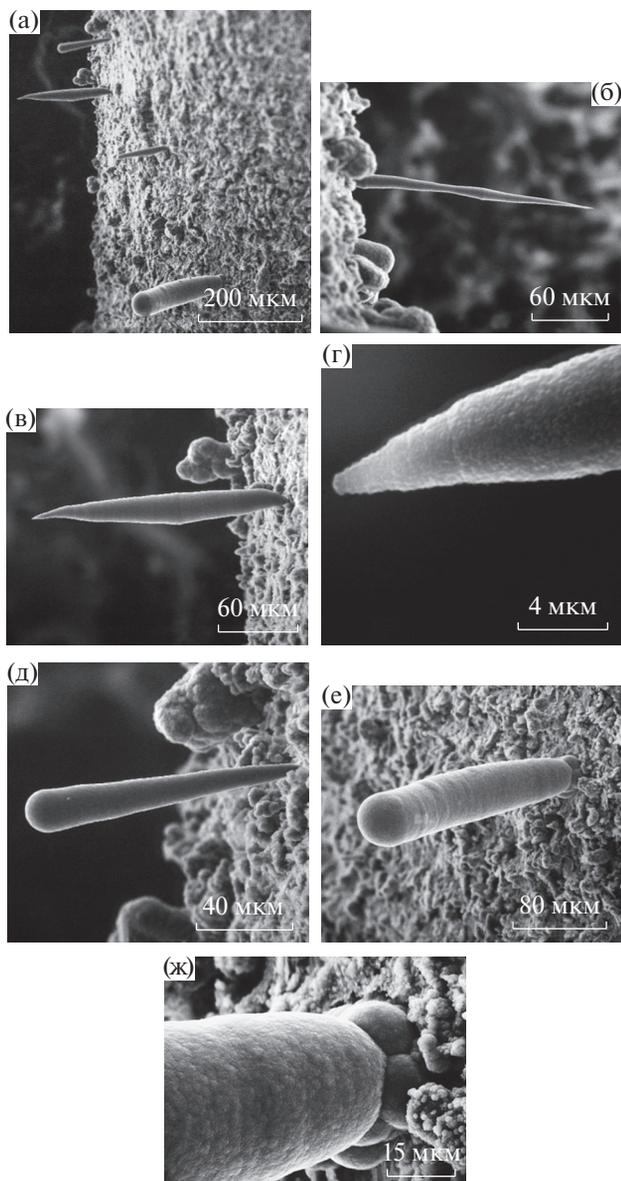


Рис. 6. Образец № 72 (а); (б), (в) – иголка; (г) – острие иголки с рис. бв; (д) – булава; (е) – столбик; (ж) – основание столбика.

ца, ее максимальный диаметр составлял 0.24 мм. На боковой поверхности “гусеницы” видны перетяжки, словно она толчками выдвигалась из глубины образца. Перетяжки, расстояние между которыми изменялось от 10 до 50 мкм, выглядели более отчетливо по сравнению с перетяжками на поверхности столбика (рис. 6е). Образец № 168 разрушился при  $T_m \cong 3.18$  кК, время его выдержки при  $T_m \cong 3$  кК составило 57 мин. После данного эксперимента на поверхности образца также обнаружена застывшая углеродная капля размером  $\sim 0.1$  мм.

**Структурные исследования углеродных образований.** В работе [3] приведены результаты исследований фазового состояния сферул различной

формы с использованием рентгенографического анализа, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, электронной оже-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Образцы для исследований подготавливались по следующей методике. С помощью оптического и растрового микроскопа на графитовых стержнях, подвергнутых высокотемпературной выдержке, выявлялись участки, содержавшие в наибольшем количестве шаровидные или стержневые сферулы. После этого с помощью сапфирового ножа на микротоме срезался тонкий слой поверхности, где обнаруживались сферулы. Пылевидная масса, полученная после срезов с нескольких образцов, по морфологическим признакам разделена на две фракции. Одна фракция содержала шаровые сферулы диаметром в десятые доли миллиметра, другая – сферулы стержневой формы. Далее кратко приведены результаты работы [3].

Анализ дифракционных пиков на дифрактограммах от стержневых сферул указывает на более упорядоченное строение базисных плоскостей в них по сравнению с шаровыми сферулами. Спектр комбинационного рассеяния стержневых сферул имел характерные пики, положение максимумов которых примерно соответствовало графиту с турбостратной структурой. Фактически стержневые сферулы представляют собой графитированный углерод с ориентированной текстурой вдоль {002} с большой примесью турбостратного графита.

Дифрактограммы сферул с шаровой морфологией являлись типичными для кластеров углеродных атомов, состоящих из фрагментов с графитированной структурой в разупорядоченной углеродной матрице. Спектры комбинационного рассеяния для шаровых сферул являлись типичными для аморфизованного графита.

По данным [3, 7], твердофазные превращения во время выдержки происходили не только в сферах, но и на поверхности образцов. В [3] показано, что на поверхности образовывались нанокристаллы графита, соединенные между собой полимерными углеродными нитями (карбином) длиной до 3 нм. В спектре комбинационного рассеяния зафиксирована линия  $1343\text{ см}^{-1}$ , которая может быть результатом суперпозиции линий алмаза  $1332\text{ см}^{-1}$  и графита  $1350\text{ см}^{-1}$  [3]. Это является косвенным свидетельством образования наноразмерных алмазоподобных структур. В работе [7] показано, что после выдержки образца в течение  $t_h = 65$  мин при температуре около 3 кК на его поверхности формируются “рулоны” высотой до 1 мкм и длиной до 10 мкм. Данные структуры с очевидными оговорками могут быть отнесены к графитоподобным или графеноподобным.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Отличительная особенность представленных результатов состоит в том, что наблюдавшиеся углеродные образования имели самую различную форму — от “игольчатой” до каплеобразной. В литературе известны эксперименты, в которых на поверхности графита вырастали сферулы однотипной геометрии.

В работах [4, 5] на поверхности графитовых образцов после нагрева электрическим током регистрировались округлые частицы (“глобулы”). Эксперименты проводились в воздухе при атмосферном давлении, длительность нагрева составляла ~1 мин, нагрев мог приводить к разрушению образцов и возникновению дуги. В работе [4] наличие округлых углеродных частиц объяснялось плавлением графита, об этом же свидетельствовал изгиб под действием силы тяжести протяженных образцов графита при нагреве. В [5] фактически воспроизведены эксперименты [4], но в более широких диапазонах условий. Авторы [5] пришли к выводу, что изгиб графитовых стержней при высокой температуре, вероятней всего, объясняется увеличением пластичности графита, а округлые глобулы с характерным размером ~0.5 мм образовались в результате конденсации пара углерода на холодных участках образца. Однако неясно, почему в экспериментах [5] в отсутствие жидкой фазы в результате конденсации пара могли образовываться каплеобразные глобулы. Отметим, что в настоящих экспериментах поверхность образца после эксперимента № 165 (рис. 1) выглядит примерно так же, как поверхность образца после экспериментов [5].

Внешний вид иголок, наблюдавшихся в настоящих экспериментах, напоминает нитевидные кристаллы (НК), которые могут вырасти на графитовых электродах дугового разряда [11] либо формироваться при осаждении продуктов пиролиза углеродсодержащих газов на нагретых поверхностях [6]. В монографии [6] описана технология выращивания НК графита и алмаза.

В работе [11] исследовались НК, имевшие вид “усов”, которые образовались в дуговом разряде между графитовыми электродами. Плазмообразующей средой являлся аргон высокого давления. НК содержались в конденсате пара анода, высадившегося на поверхности катода. Расстояние между электродами составляло ~0.1 мм. Поперечный размер НК изменялся от десятых долей микрона до нескольких микрон, при скорости роста ~0.1 мм/с их длина достигала ~3 см. Наиболее интенсивно НК росли при токе дуги около 75 А (напряжение дуги — 80 В) и давлении аргона 9.2 МПа, при этом рост НК происходил в диапазоне давлений газа, составлявшем несколько атмосфер. В [11] температура электродов (3.9 кК) оценивалась по параметрам тройной точки углерода ( $T_{тр} = 4$  кК,  $p_{тр} = 10.5$  МПа),

которые были установлены в экспериментах [12]. По данным [11], НК состояли из протяженных концентрических трубок, имевших вид свитка, образованного скрученными в несколько слоев графитовыми листками, при этом ось с графита строго перпендикулярна оси НК. По-видимому, иголки, показанные на рис. 6в и 6г, и НК, выращенные в экспериментах [11], имели сходную геометрию.

Если во время выдержки образца при фиксированном токе его температура достигала ~3.3 кК, то он разрушался и возникал дуговой разряд. В [10] описаны НК на торцевой поверхности катода, образовывавшие ажурную “путанку” (эксперимент № 221). Поперечный размер НК составлял десятые доли микрона, их длина — десятки микрон. В эксперименте № 221 температура катода перед отключением тока дуги равна 3.4 кК, разряд горел в аргоне при давлении 4 кПа. В этом же эксперименте на боковой поверхности анода наблюдались НК длиной до ~10 мкм и поперечным размером ~1 мкм. Температура боковой поверхности анода перед отключением тока составляла 2.8 кК. Аналогичные НК зафиксированы на боковой поверхности анода и в эксперименте № 134 с температурой поверхности анода перед отключением дуги 3.5 кК (давление аргона — 15 кПа). НК, которые образовались на боковой поверхности анода в экспериментах [10], имели округлые вершины, а НК, выросшие на катоде в экспериментах [10] и [11], — заостренные.

Для образования НК при осаждении на подложке продуктов пиролиза углеродсодержащих газов ее температура должна быть не менее 1.2 кК [6]. Требуемую температуру поверхности обычно обеспечивают при помощи радиационного нагрева [6]. НК чаще вырастают на срезах металла, а также на неоднородностях поверхности. По результатам работы [6], при выращивании углеродных НК по данной методике может образоваться карбин, а также неидентифицированные углеродные фазы. Если продукты пиролиза осаждают на затравочных кристалликах алмаза, то по данной технологии можно выращивать НК алмаза. При оптимальных условиях скорость роста кристаллов может достигать ~0.1 мкм/с, их максимальная длина ~1 мм [6]. В процессе роста НК алмаза могут трансформироваться в изометричные кристаллы. В настоящих экспериментах иголки на рис. 6б и 6в не могли представлять собой НК алмаза, так как температура графитации алмаза составляет 1.8–2.0 кК [6].

В монографии [6] рост НК углерода связывают в первую очередь с VLS-процессом (vapor-liquid-solid), предложенным в работе [13] для объяснения роста НК кремния. В соответствии с VLS-процессом на вершине НК находится капелька металла. Углеродсодержащий газ разлагается на поверхности металла, образовавшийся углерод растворяется в жидком металле, диффундирует через него и высаживается на вершине НК. В [6] отмечается,

что НК могут также расти и по дислокационному механизму, обоснованному в [14].

Для роста НК в результате процессов, предложенных в работах [13, 14], необходимо, чтобы пар углерода вблизи вершины НК был пересыщенным. В условиях настоящих экспериментов пар углерода не мог быть пересыщенным. Более того, концентрация пара вблизи поверхности образца слишком мала, чтобы обеспечить наблюдавшуюся скорость роста НК. Максимальная плотность потока пара при его конденсации на поверхности  $G_c$  достигается при кнудсеновском режиме течения, когда отсутствует испарение с поверхности. Величина  $G_c$  равна максимальной плотности потока испаряющихся частиц  $G_{ev}$ , которая рассчитывается по формуле Герца–Кнудсена [15] по давлению насыщенных паров  $p_s$ . Соответственно, максимальная скорость роста длины НК  $u_m$  находится по соотношению

$$u_m = \frac{p_s}{\rho} \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_B T_s}}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность графита,  $T_s$  – температура поверхности,  $m_a$  – масса конденсирующихся частиц,  $k_B$  – постоянная Больцмана. В работе [7] соотношение (1) использовалось для оценки давления насыщенных паров углерода по данным о скорости уменьшения длины анода дугового разряда в результате испарения. В [10] отмечалось, что оценки давления насыщенных паров углерода, полученные в экспериментах [2, 7] при температуре графита до 3.7 кК, согласуются с данными справочника [16]. По данным [16], при  $T_s = 2.9$  кК давление насыщенных паров углерода  $p_s \sim 1$  Па, тогда максимальная скорость роста НК в соответствии с (1) составит 0.2 мкм/с, т.е. на порядок меньше наблюдавшейся в настоящих экспериментах.

Если расстояние между испаряющимися графитовыми электродами значительно меньше их поперечного размера, то концентрация пара углерода в зазоре между ними примерно постоянна, а вблизи более холодного электрода пар может оказаться пересыщенным. В этих условиях НК могли вырасти в результате конденсации пара; подобная ситуация, возможно, имела место в экспериментах [11]. По данным [16], при характерной для экспериментов [11] температуре электродов (3.9 кК) давление насыщенных паров углерода составляет  $p_s \cong \cong 1.5$  кПа. Соответственно, максимальная скорость роста НК по соотношению (1) – 0.2 мм/с, т.е. по порядку величины совпадает с экспериментальными данными о скорости роста (~0.1 мм/с). В экспериментах [10] расстояние между испаряющимися электродами и их поперечный размер были одного порядка, поэтому пересыщенный пар углерода у поверхности анода, например, мог существовать, только если температура катода заметно выше температуры анода.

Приведенные оценки показывают, что механизмы, предложенные в работах [13, 14], не могут объяснить динамику роста стержневых сферул, описанную в данной работе. К тому же есть основания полагать, что стержневые сферулы выдавливались из образца, а не вырастали из паровой фазы. Возможно, рост стержневых сферул вызван эффектом электропластичности, который вызывается взаимодействием направленного потока электронов с дефектами, обладающими электрическим зарядом [17]. Величина этого заряда может быть достаточно большой при значительной деформации материала. Электроны рассеиваются на дислокациях и передают им свой импульс, в результате чего появляется сила, которая действует на дислокации и может вытеснять их на поверхность образца. Эта сила увеличивается с ростом плотности тока, поэтому эффект электропластичности может проявиться при большой плотности тока в образце, зависящей от свойств образца и степени его деформации.

Эффект электропластичности мог проявиться в условиях экспериментов, обсуждавшихся выше. При нагреве возникали значительные термические напряжения  $N$  в образце, которые в большой степени зависели от условий его фиксации в держателях. Расчет напряжений с учетом реальных граничных условий представляет собой сложную задачу, но их максимальное значение можно оценить для образца с жестко закрепленными концами. При  $T \cong 3$  кК коэффициент термического расширения графитов  $\alpha, \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , а модуль Юнга  $E \sim 10$  ГПа [18]. Максимальное значение термических напряжений в этом случае при  $T \cong 3$  кК составляет  $N \sim \alpha_r E T \sim 0.3$  ГПа, что на порядок превышает предел прочности графитов [18]. Таким образом, одно из условий возникновения электропластичности заведомо выполнено.

Следует отметить, что было весьма сложно контролировать термические напряжения в образце в проведенных экспериментах, поэтому при одинаковой температуре выдержки термические напряжения в разных опытах могли заметно отличаться, что должно отражаться на характеристиках дислокаций. Возможно, это обстоятельство проясняет отмечавшиеся выше различия в количестве и морфологии сферул, образовавшихся в разных экспериментах при одинаковых условиях выдержки. Можно отметить, что если во время выдержки образец разрушался, то возникавший дуговой разряд обычно локализовывался вблизи торцов катода и анода, при этом сферулы на боковой поверхности электродов не образовывались. Это косвенно свидетельствует о возможном существенном влиянии термических напряжений в образце на процесс роста сферул, так как после разрушения образца эти напряжения практически исчезали.

Авторам не известны работы, в которых исследовалось бы возникновение электропластичности в графите. Вероятно, несколько прояснить этот

вопрос могут эксперименты с кремнием, самым близким к графиту среди всех элементов по своим свойствам. По данным работы [19], в кремнии, легированном бором, этот эффект проявлялся при плотности тока  $0.05 \text{ кА/см}^2$  и температуре  $1.02 \text{ кК}$ . В настоящих экспериментах рост стержневых сферул происходил при плотности тока около  $2 \text{ кА/см}^2$ .

Следует отметить, что в условиях экспериментов [6] и [11] электропластичность не могла повлиять на образование НК. В экспериментах [6] НК вырастали при нагреве графита излучением, а не электрическим током, поэтому эффект электропластичности отсутствовал. В экспериментах [11] термические напряжения не могли быть значительными, так как электроды дуги могли расширяться свободно в результате нагрева, определявшегося в основном потоком тепла из дуговой плазмы. Кроме этого, в экспериментах [11] плотность тока в образцах сравнительно невелика – менее  $0.1 \text{ кА/см}^2$ .

Если процесс образования иголок остается неясным, то механизм их трансформации в столбики и шаровые сферулы, по-видимому, связан с налипанием на них микрочастиц, эмитированных с поверхности образца. Эмиссия частиц из графита, нагреваемого в атмосфере аргона низкого давления, исследовалась в работе [20]. По данным экспериментов [20], в зависимости от марки графита эмиссия частиц с поверхности активизировалась при температуре в диапазоне от  $2.95$  до  $3.15 \text{ кК}$ . Эмитированные частицы имели размер от долей микрона до десятков микрон, характерная их скорость составляла  $\sim 10 \text{ м/с}$ , максимальная скорость достигала  $50 \text{ м/с}$ . Плотность потока частиц размером  $\sim 10 \text{ мкм}$ , осаждавшихся на коллекторе, находившемся на расстоянии  $\sim 5 \text{ см}$  от образца, составляла  $10^5 \text{ (см}^2 \text{ с)}^{-1}$ . Плотность потока субмикронных частиц была на 2–4 порядка больше. Из этих данных следует, что концентрация субмикронных графитовых частиц вблизи поверхности образца в условиях экспериментов [19] составляла  $\sim 10^5 \text{ см}^{-3}$ , а концентрация частиц размером  $\sim 10 \text{ мкм}$  была примерно на три порядка меньше.

В работе [20] сделано предположение, что выброс частиц происходит из-за взрывного разрушения закрытых пор в образце давлением газа (воздух, пары углерода и примесей). Оценки, приведенные в работе [10], ставят под сомнение обоснованность этой гипотезы. Кроме того, взрывной механизм эмиссии микрочастиц не объясняет присутствия в них чаюита и карбиновой фазы, зарегистрированных в [20]. Отметим, что эмиссия частиц, возможно, объясняет отмеченное выше появление “теней” вблизи поверхности проточки при температуре образца около  $3.1 \text{ кК}$ .

Частицы, эмитированные с поверхности образца, могут участвовать в трансформации иголок, если они остаются вблизи поверхности. Эмитированные частицы тормозятся аргоном, они могут

увлекаться конвективными течениями, на них действует сила тяжести, а также, возможно, сила Кулона, поскольку частицы могут быть заряжены. Подробный анализ движения эмитированной частицы также весьма затруднен сложным характером течения газа вблизи поверхности образца, неизвестной величиной заряда частиц. Поэтому ограничимся анализом только простых моделей движения частиц.

Если на сферическую частицу диаметром  $d_p$ , вылетевшую перпендикулярно поверхности, действует только сила трения, которая описывается формулой Стокса [21], то второй закон Ньютона имеет вид

$$m_p \dot{u} = -3\pi d_p \mu u, \quad (2)$$

где  $u$  – скорость частицы,  $m_p$  – ее масса,  $\mu$  – вязкость газа, ось  $x$  перпендикулярна поверхности образца. Из уравнения (2) находится координата частицы

$$x(t) = u_0 t_0 (1 - \exp(-t/t_0)), \quad (3)$$

где  $u_0$  – начальная скорость частицы, а характерное время  $t_0$  рассчитывается по соотношению

$$t_0 = \frac{\rho d_p^2}{18\mu}. \quad (4)$$

Вязкость аргона при температуре  $3 \text{ кК}$  составляет  $\sim 0.1 \text{ мПа с}$  [16], тогда для частицы диаметром  $10 \text{ мкм}$  по формуле (4) характерное время  $t_0 \approx 0.1 \text{ мс}$ . Из формулы (3) следует, что при начальной скорости  $u_0 \sim 10 \text{ м/с}$  эта частица остановится на расстоянии  $\sim 1 \text{ мм}$  от поверхности. Расстояние от поверхности, на котором останавливается вылетевшая с нее частица, пропорционально квадрату диаметра частиц, однако при давлении аргона около  $50 \text{ кПа}$  для частиц размером менее  $10 \text{ мкм}$  при расчете силы трения в уравнении (2), по-видимому, необходимо учитывать конечность длины свободного пробега атомов аргона. Оценки длины, на которой тормозятся испущенные с поверхности микрочастицы, качественно согласуются с результатами экспериментов [20]: при давлении аргона до  $\sim 1 \text{ Па}$  на коллекторе, установленном на расстоянии  $4.5 \text{ см}$  от образца, наблюдалось осаждение углеродных микрочастиц, при давлении свыше  $\sim 0.1 \text{ кПа}$  конденсат на коллекторе отсутствовал.

Если на частицу действует сила тяжести и сила трения от восходящего потока аргона, описываемые формулой Стокса [21], то скорость потока  $u_g$ , при которой эти силы уравновешивают друг друга, находится по соотношению

$$u_g = \frac{\rho g d_p^2}{18\mu} = g t_0, \quad (5)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения. Из соотношения (5) следует, что частица графита диаметром  $10 \text{ мкм}$  зависает вблизи образца в восхо-

дующем потоке аргона, если его скорость составляет  $u_g \sim 1$  мм/с. Используя соотношения из работы [22], можно показать, что эта скорость на один—два порядка меньше скорости теплового скольжения атомов аргона вдоль неравномерно нагретой поверхности образца.

Из приведенных оценок следует, что эмитированные частицы с размером до 10 мкм могли накапливаться вблизи поверхности. Под действием конвективных течений и электрического поля частицы могут перемещаться вдоль поверхности и осаждаться на имеющих неоднородностях, увеличивая их размеры. В пользу этого сценария роста сферул свидетельствует образование графитовой пленки налипанием эмитированных частиц на конической поверхности вблизи края проточки (рис. 2а). Особенности геометрической формы сферул, показанных на рис. 6д и 6е, также качественно согласуются с этой гипотезой. Неоднородности на поверхности столбика (рис. 6е) могут свидетельствовать о том, что он сформировался в результате осаждения микрочастиц размером от  $\sim 1$  до  $\sim 10$  мкм на вырастающую из образца иголку. Налипание мелких частиц объясняет пятнистую структуру боковой поверхности столбика с размером неоднородностей  $\sim 1$  мкм (рис. 6ж). Булава (рис. 6д) могла сформироваться вследствие осаждения микрочастиц на острие растущей иголки. По-видимому, концентрация микрочастиц вблизи поверхности в условиях эксперимента № 72 невелика, поэтому булава и иголки не успели трансформироваться в столбики.

Гладкая поверхность столбиков (рис. 3 и 6е) и шаровых сферул (рис. 4) объясняется, вероятно, поверхностной диффузией атомов углерода, которая выравнивает неоднородности на поверхности сферул. Как следует из анализа экспериментов, в которых вырастали каплеобразные сферулы, для сглаживания поверхности требуется свыше 10 мин. По-видимому, “снеговик” (рис. 1, 5) вследствие поверхностной диффузии со временем могли трансформироваться в каплеобразные сферулы. Однако время выдержки образцов при температуре свыше 3.0 кК, когда происходило интенсивное формирование “снеговиков”, было ограничено разрушением образца и не превышало 10 мин, что было недостаточно для формирования каплеобразных сферул.

Отсутствие стержневых сферул после их выдержки при температуре свыше 3 кК, возможно, объясняется их быстрой трансформацией в шаровые сферулы или “снеговик”. Увеличение скорости этой трансформации может произойти в результате более интенсивного выброса микрочастиц с поверхности, с чем, возможно, связано появление “теней” при температуре  $T_m > 3$  кК. Однако более обоснованным представляется предположение, что при более высокой температуре прекращается рост стержневых сферул. В пользу

этой гипотезы свидетельствует отличие фазового состояния стержневых и шаровых сферул.

Изменение механизма роста сферул может быть связано с изменением механических свойств графита при увеличении температуры. Прочность графитов обычно увеличивается с ростом температуры до 2.5–2.8 кК, при дальнейшем нагреве она резко снижается [18]. Это проявляется в увеличении пластичности графита при высокой температуре, отмечавшееся в работе [5]. При достаточно высокой пластичности графита рост иголок представляется проблематичным. Шаровые сферулы вырастают вследствие слипания и коагуляции микрочастиц графита, находящихся вблизи поверхности и перемещающихся вдоль нее. На рис. 6а, 6в и 6д видны “снеговик” размером до 50 мкм, которые, по-видимому, являлись зародышами более крупных образований.

Наличие микрочастиц графита вблизи поверхности образца было подтверждено в экспериментах [23], в которых методом эмиссионно-абсорбционной спектроскопии на длинах волн 515 и 589 нм исследовались эмитированные с поверхности продукты термодеструкции графитового образца во время выдержки образцов при температуре около 3 кК. Излучение на длине волны 515 нм определяется возбужденными молекулами  $C_2$ , а на длине волны 589 нм — частицами. Соответственно, по результатам измерений интенсивности излучения на длине волны 515 нм находилась температура молекул углерода  $T_{ml}$ , а на длине волны 589 нм — температура частиц  $T_p$ . В экспериментах [23] использовались такие же графитовые образцы, что были описаны в данной работе.

В работе [23] приведена термограмма температур  $T_{ml}$  и  $T_p$ . В начальный момент температура образца  $T_m$  равнялась 3.1 кК; значения температур молекул и частиц близки:  $T_{ml} = 2.38$  кК,  $T_p = 2.33$  кК. Из баланса энергии температура частицы, находящейся вблизи поверхности, нагретой до 3.1 кК, должна равняться 2.5 кК [23]. Температура  $T_m$  через  $\sim 4$  с увеличилась на  $\sim 0.01$  кК, при этом температура молекул возросла до 2.45 кК, а температура частиц снизилась до 2.25 кК. Увеличение температуры  $T_{ml}$  может быть объяснено возрастанием концентрации возбужденных молекул  $C_2^*$ , образующихся в результате газофазных реакций с участием атомов углерода и молекул  $C_3$ , а снижение температуры частиц увеличением концентрации микрочастиц графита, экранирующих излучение стержня [23].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По-видимому, стержневые сферулы, выраставшие на поверхности образца при температуре 2.7–2.9 кК, изначально представляли собой нитевидные кристаллы графита. Максимальная скорость увеличения длины этих сферул составляла

~3 мкм/с. Представленные экспериментальные данные не могут быть объяснены в рамках известных моделей [13, 14], в соответствии с которыми рост нитевидных кристаллов происходит в результате конденсации на их вершинах пересыщенного пара. Можно предположить, что нитевидные кристаллы, имевшие первоначально вид иголок, выдавливались из глубины образца. По-видимому, важную роль в образовании этих кристаллов играют термические напряжения в образце и связанная с ними электропластичность графита.

2. В качестве механизма увеличения поперечного размера нитевидных кристаллов при высокотемпературной выдержке может рассматриваться осаждение на них микронных и субмикронных углеродных частиц, эмитированных с поверхности образца. Процесс эмиссии микрочастиц с поверхности графита интенсифицируется при температуре свыше 2.95 кК [20].

3. Если во время выдержки температура образцов превышала 3.0 кК, то на поверхности преобладали округлые сферулы, представлявшие собой по большей части агломераты из более мелких слипшихся углеродных частиц, которые, вероятно, эмитировались образцом. Сглаживание неоднородностей на поверхности сферул происходило вследствие поверхностной диффузии атомов углерода.

Авторы признательны Г.Е. Вальяно, выполнившему снимки образцов на электронном микроскопе. Эксперименты, представленные в данной работе, проводились при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 01-02.16537 и № 06-08-00056а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Сквородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита при высоких температурах методом Стокс-поляриметрии. Препринт № 1-474. М.: ОИВТ РАН, 2004. 35 с.
2. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Сквородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита методом Стокс-поляриметрии // ТВТ. 2006. Т. 44. № 3. С. 401.
3. Асиновский Э.И., Киселев В.И., Лубнин Е.Н., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Самойлов И.С., Сквородько С.Н. Исследование фазовых превращений на поверхности графита при высоких температурах методом Стокс-поляриметрии. Ч. 2. Препринт № 1-495. М.: ОИВТРАН, 2007. 37 с.
4. LaRosa M. Über das Schmelzen des Kohlenstoffs mittels des Jouleschen Effektes // Ann. der Physik. 1911. № 1. P. 95.
5. Watts O.P., Mendenhall C.E. On the Fusion of Carbon // Phys. Rev. (Ser. I). 1911. V. 33. № 1. P. 65.
6. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1971. 116 с.
7. Амиров Р.Х., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Самойлов И.С., Сквородько С.Н. Образование расплава на поверхности графитовых электродов в диффузном дуговом разряде // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 680.
8. Латышев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н. Излучательные свойства твердых материалов. Спр. / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 471 с.
9. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Киселев В.И. Образование расплава на поверхности графитовых электродов в дуговом разряде // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. С. 338.
10. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Кириллин А.В., Киселев В.И. Плавление графита при “низкой” температуре // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 215.
11. Bacon R. Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 2. P. 283.
12. Basset J.J. Fusion du graphite sous pression d'argon de 1 a 11 500 kg/cm<sup>2</sup> détermination du point triple et établissement d'un diagramme provisoire des états solide, liquide et gazeux du carbone // Phys. Radium. 1939. V. 10. P. 217.
13. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid Mechanism of Single Crystal Growth // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89.
14. Frank F.C. The Influence of Dislocations on Crystal Growth // Discussions Faraday Soc. 1949. V. 5. P. 48.
15. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
16. Физические величины. Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1260 с.
17. Спицын В.И., Троицкий О.А. Электропластическая деформация металлов. М.: Наука, 1985. 160 с.
18. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Спр. / Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
19. Велуханов А.Р. Электропластичность чистого и легированного кремния // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 2. С. 145.
20. Whittaker A.G., Kintner P.L. Particle Emission and Related Morphological Changes Occurring During the Sublimation of Graphitic Carbons // Carbon. 1976. V. 14. P. 257.
21. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Механика. М.: Наука, 1979. 520 с.
22. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
23. Самойлов И.С., Емельянов А.В., Еремин А.В., Полищук В.П., Амиров Р.Х. Исследование продуктов термодеструкции графита при квазистационарном нагреве // Успехи прикл. физики. 2019. Т. 7. № 4. С. 366.

УДК 629.7.036

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ РЕЗИНОПОДОБНОЙ КОКСУЮЩЕЙСЯ ТЕПЛОЗАЩИТЫ

© 2022 г. В. В. Миронов\*, М. А. Толкач, В. В. Тлевцежев

ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша”, Москва, Россия

\*E-mail: kerc@elnet.msk.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Предложен метод и проведено экспериментальное исследование прочности прококсованного слоя типичного резиноподобного теплозащитного материала. Из анализа экспериментальных результатов и их сопоставления с известными данными, полученными при имитации натуральных силовых нагрузок, установлен возможный диапазон изменения прочностных свойств прококсованного слоя для резиноподобной теплозащиты.

DOI: 10.31857/S0040364422030140

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов тепловой защиты камер сгорания энергодвигательных установок, работающих на твердом топливе, в том числе ракетных двигателей твердого топлива, является использование резиноподобных покрытий, которые, подвергаясь нагреву под действием конвективных и радиационных тепловых потоков, разлагаются с поглощением значительной доли поступающего тепла [1, 2]. При этом на поверхности теплозащитного покрытия формируется слой пористого коксового остатка, выполняющего функцию теплового сопротивления. Наиболее эффективная тепловая защита реализуется в том случае, когда коксовый остаток сохраняет целостность (не разрушается) в течение всего времени работы энергоустановки. Однако если по мере нарастания слоя коксового остатка происходит его разрушение, то процесс термодеструкции резиноподобного материала (РПМ) существенно интенсифицируется и для защиты стенок камеры сгорания энергоустановки потребуется существенно большая толщина защитного покрытия [3].

Прочностные свойства прококсованного слоя теплозащитных материалов являются важной характеристикой тепловой защиты для высокотемпературных установок. В условиях квазистационарного процесса термического разложения резиноподобного теплозащитного материала глубина термодеструкции (расположения фронта разложения) описывается простой зависимостью вида [1, 4]

$$\delta_d = \xi\sqrt{\tau},$$

где  $\tau$  – время воздействия высокотемпературной среды;  $\xi$  – постоянная, зависящая от теплофизических свойств разлагающегося материала.

В этом случае глубина термодеструкции  $\delta_d$  за полное время работы энергоустановки  $\tau_p$  составит

$$\delta_d = \xi\sqrt{\tau_p}.$$

Потребная толщина покрытия  $\delta_{\text{тзп}}$  будет определяться как [3]

$$\delta_{\text{тзп}} = k_z \delta_d,$$

где  $k_z$  – коэффициент запаса.

Предположим, что за время  $\tau_p$  по мере нарастания коксового слоя его разрушение реализуется  $N$  раз. Тогда глубина термодеструкции может быть оценена величиной

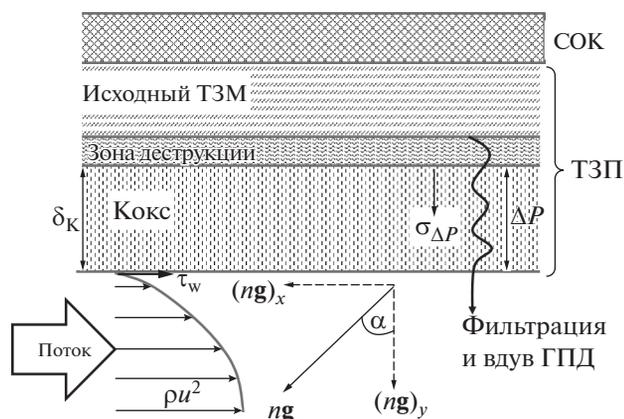
$$\delta_d = \underbrace{\xi\sqrt{\frac{\tau_p}{N}} + \xi\sqrt{\frac{\tau_p}{N}} + \dots + \xi\sqrt{\frac{\tau_p}{N}}}_N = \xi N \sqrt{\frac{\tau_p}{N}} = \xi\sqrt{N\tau_p},$$

откуда следует, что для одинаковых  $k_z$  потребная толщина слоя тепловой защиты увеличится в  $\sqrt{N}$  раз.

Для определения возможности разрушения коксового слоя теплозащитного покрытия (ТЗП) необходимо знать его прочностные характеристики и определить механизмы, приводящие к его разрушению.

Общая схема силового взаимодействия коксующихся теплозащитных материалов (ТЗМ) с нагревающим газовым потоком приведена на рис. 1.

На рисунке показаны действующие на элемент поверхности ТЗП силы:  $\tau_w$  – касательная



**Рис. 1.** Общая схема взаимодействия газового потока с элементом коксующейся тепловой защиты: СОК – силовая оболочка корпуса, ГПД – газообразные продукты деструкции.

сила трения, обусловленная набегающим потоком;  $\mathbf{F}_m \sim n\mathbf{g}$  – вектор массовых сил, который может быть ориентирован к поверхности под различными углами  $\alpha$  и приводить к появлению как нормальных  $\mathbf{F}_y \sim (n\mathbf{g})_y$ , так и тангенциальных (касательных)  $\mathbf{F}_x \sim (n\mathbf{g})_x$  отрывающих сил;  $\Delta P$  – перепад давления фильтрующихся газообразных продуктов деструкции по глубине разлагающегося материала (вызывает в нем отрывающие напряжения  $\sigma_{\Delta P}$  в направлении, перпендикулярном поверхности).

Следует отметить, что осевые (боковые) напряжения сдвига (отрыва) массовых сил  $\mathbf{F}_x$  в общем случае действуют вместе с касательными напряжениями трения  $\tau_w$ .

Напряжение отрыва  $\sigma_m$  от действия массовой силы  $\mathbf{F}_m$  оценивается величиной

$$\sigma_m = \rho_k \delta_k a = 0.3 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-3} \times 100 \approx 300 \text{ Па},$$

где  $\rho_k$ ,  $\delta_k$  – плотность кокса и толщина прококсованного слоя;  $a$  – ускорение, обусловленное массовой силой  $\mathbf{F}_m$ ; согласно данным [5], для отдельных классов ракетных двигателей возможное максимальное ускорение принято равным  $100 \text{ м/с}^2$ .

Касательные напряжения трения  $\tau_w$  оцениваются величиной (в  $\text{Н/м}^2$  или Па)

$$\tau_w = c_f (\rho U^2 / 2) = (0.002 - 0.004) \times 10 \times (10 - 30)^2 / 2 = (3 - 10) / 2 \approx 1.5 - 5,$$

где  $c_f$  – коэффициент трения,  $\rho U^2$  – скоростной напор обтекающего газа; плотность  $\rho$  (в  $\text{кг/м}^3$ ) и скорость потока (в  $\text{м/с}$ ) выбраны согласно данным [1].

В общем случае усилие на отрыв кокса  $F_{\Delta P}$  создают и пиролизные газы в порах прококсованного слоя (см. рис. 1). Перепад давления по толщине прококсованного слоя  $\Delta P$  и отрывное напряжение в данном случае  $\sigma_{\Delta P}$ , согласно закону Дарси, определяется толщиной прококсованного слоя  $\delta_k$ , расходом пиролизных газов  $\rho_g V$  и газопроницаемостью кокса  $K_V$ :

$$\frac{\Delta P}{\delta_k} = v \rho_g V / K_V.$$

Здесь  $\rho_g$  – плотность пиролизного газа в порах прококсованного слоя;  $v = \mu / \rho_g$  – кинематическая вязкость,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\mu$  – динамическая вязкость, Па с;  $K_V$  – вязкостный коэффициент газопроницаемости,  $\text{м}^2$ .

Аппроксимируя зависимость глубины коксования от времени воздействия  $\tau$  высокотемпературного потока соотношением  $\delta_k = \xi \sqrt{\tau}$  [1, 3], получим следующее соотношение для оценки  $\sigma_{\Delta P}$ :

$$\sigma_{\Delta P} = \xi \sqrt{\tau} v \rho_g \frac{\xi}{2\sqrt{\tau} K_V} = \frac{\xi^2 v \rho_g}{2 K_V} = \frac{\xi^2 \mu}{2 K_V}. \quad (1)$$

Величина  $\mu$  определяется в процессе равновесного термодинамического расчета. Согласно расчетов по [6], для РПМ на основе этиленпропиленового каучука в области температур от 600 до 1300 К  $\mu$  изменяется от  $0.2 \times 10^{-5}$  до  $0.35 \times 10^{-5}$  Па с.

Для определения вязкостного коэффициента газопроницаемости  $K_V$  в (1) используются данные работы [7] для зависимости газопроницаемости от пористости углеродистого материала (табл. 1).

Учитывая, что пористость кокса РПМ составляет до 80%, для оценок можно принять  $K_V = 10^{-12} \text{ м}^2$ .

При  $K_V = 10^{-11} - 10^{-12} \text{ м}^2$  и  $\xi \approx (0.7 - 1.0) \times 10^{-3} \text{ м/с}^{1/2}$  [3] из (1) получается  $\sigma_{\Delta P} = 0.5 - 5.0 \text{ Па}$ .

Из сделанных оценок при принятых значениях  $c_f$ ,  $\xi$ ,  $\mu$ ,  $K_V$  следует, что отрывные напряжения от массовых сил (при десятикратной перегрузке) могут быть более чем на порядок больше напряжений трения и напряжений, обусловленных давлением пиролизных газов внутри прококсованного слоя.

Для построения расчетных методик, позволяющих учитывать разрушение прококсованного слоя от напряжений трения, перепада давления

**Таблица 1.** Зависимость  $K_V$  от пористости материала

Пористость, %	$K_V \times 10^{12}, \text{ м}^2$
22.4	0.32
17.7	0.22
14.3	0.10

по толщине кокса, а также от действия массовых сил, необходимо знать прочностные характеристики кокса — значение разрушающих напряжений  $\sigma$ .

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение механизма высокотемпературного разрушения с определением прочности прококсованного слоя  $\sigma$  теплозащитных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука с прямым измерением усилия и температур, при которых происходит разрушение (отслоение) прококсованного слоя РПМ. Кроме этого, выполнено сравнение прочности кокса с данными для РПМ на основе другого (бутадиен-нитрильного) каучука [8, 9].

Исследовался РПМ на основе этиленпропилендиенового каучука, близкий по составу и свойствам (теплофизическим характеристикам) к ТЗМ Р-864 [4, 10, 11].

### ИЗВЕСТНЫЕ МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ ПРОКОКСОВАННОГО СЛОЯ РЕЗИНОПОДОБНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Известны работы [8, 9], где приведены результаты экспериментального определения прочности прококсованного слоя. В этих работах рассматривался резиноподобный неармированный теплозащитный материал на основе бутадиеннитрильного каучука (содержанием 57.6%).

В экспериментах Центрального научно-исследовательского института специального машиностроения (ЦНИИСМ) [8] исследовалось влияние массовых сил на прогрев теплозащитного материала и разрушение его прококсованного слоя. Использовался модельный двигатель с газогенератором твердого топлива, который устанавливался на центрифуге.

В первой серии экспериментов работы [8] плоский образец с рабочей поверхностью  $65 \times 30 \times 10$  мм располагался так, что центробежная сила действовала параллельно рабочей поверхности образца, обтекаемого потоком газа с температурой 2500–2700 К и скоростью до 70 м/с при атмосферном давлении. При проведении исследований использовалась центрифуга, позволяющая достигать скорости вращения до 1000 об/мин. Результаты экспериментов в виде зависимости глубины деструкции  $\delta_d$  для центрального сечения образца от показателя перегрузки  $n$  при фиксированном времени испытания ( $t = 14$  с) представлены на рис. 2 (каждая точка на графике соответствует среднему значению из 4–5 опытов). Погрешность определения глубины деструкции оценена в  $\pm 12\%$ .

В работе [8] перегрузка создавалась вращением центрифуги от 400 до 1000 об/мин и при ради-

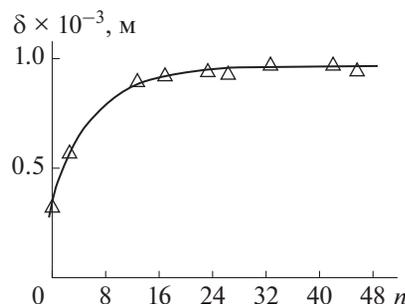


Рис. 2. Зависимость глубины деструкции  $\delta_d$  от показателя перегрузки  $n$  при времени испытания  $t = 14$  с: кривая — осредняющая линия, проведенная по экспериментальным точкам.

усе  $\sim 0.06$  м. Легко получить, что в этом случае  $n$  изменялось в диапазоне 12.7–67.3. Глубина деструкции испытанного резиноподобного ТЗМ с ростом показателя перегрузки значительно возрастает (рис. 2).

В экспериментах в поле массовых инерционных сил с помощью телевизионной системы были зафиксированы достаточно частые отрывы частиц кокса с поверхности образца. В экспериментах без перегрузки отрыва частиц кокса с поверхности образца не наблюдалось. Авторы [8] пришли к выводу о том, что наличие массовых сил приводит к интенсивному разрушению и уносу кокса с поверхности теплозащитного материала.

Значения напряжений  $\sigma^*$  внутри прококсованного слоя, обусловленных инерционными силами, при которых происходит его разрушение (отрыв частиц кокса), оценивались с помощью следующего соотношения:

$$\sigma^* = l \delta_k \int_{r_1}^{r_2} \rho_k a(r) dr / S. \tag{2}$$

Здесь  $l$  — ширина образца;  $\rho_k$  — плотность кокса;  $r_1, r_2$  — координаты границ образца (ближней к оси вращения и соответственно дальней);  $r$  — текущий радиус;  $S$  — площадь поверхности образца;  $a(r)$  — ускорение;  $\delta_k$  — толщина отрывающегося кокса.

После преобразований для определения  $\sigma^*$  было получено и использовалось выражение

$$\sigma^* = 2\rho_k \pi^2 \omega^2 \delta_k (r_2^2 - r_1^2) / L,$$

где  $L$  — длина образца,  $\omega$  — частота вращения центрифуги.

По результатам экспериментальных исследований в данной серии экспериментов авторы [8] определили предел прочности кокса в момент отрыва  $\sigma^* \approx 90$  Па. Погрешность этого результата оценена в работе величиной  $\pm 12\%$ . Полагается, что предел прочности кокса  $\sigma^*$  равен действующему напряжению в момент отрыва.

Во второй серии экспериментов в [8] плоские образцы устанавливались так, что действие центробежных сил было направлено по нормали к их рабочим поверхностям от поверхности образца. Эксперименты выполнены при давлении  $P = 4.0$  МПа, скорости газового потока  $\sim 5$  м/с и температуре 3300 К. Тепловой поток к поверхности “холодного” образца ТЗМ составлял  $\sim 8.2 \times 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>, что в три раза больше, чем в первой серии экспериментов. По семи опытам значение  $\sigma^*$  составило 82 Па при погрешности  $\pm 14\%$ .

Учитывая, что границы областей значений искомой величины  $\sigma^*$  с учетом доверительных интервалов, определенные по двум разным методикам в рассмотренных сериях экспериментов (с отличающимися почти в три раза значениями тепловых потоков к нагреваемой поверхности), пересекаются, авторы [8] сделали вывод, что для РПМ  $\sigma^*$  не зависит от величины теплового потока, подводимого к разрушающейся поверхности, и, соответственно, от темпа нагрева образца материала, а также что отрыв кокса происходит по сечению с наименьшей прочностью, которое расположено внутри зоны разложения материала.

В более поздней работе [9] приведены результаты определения прочности кокса при его разрушении, обусловленном касательными силами от обтекающего нагревающего потока. Исследования выполнены в два этапа.

На первом этапе эксперименты проведены в потоке продуктов сгорания ацетилена в кислороде с температурой  $T_e \approx 2300$  К при скорости  $v \approx 77$  м/с и давлении  $p \approx 0.1$  МПа.

Установлено, что кокс сохраняется без разрушения в течение всех экспериментов длительно до 40 с. Максимальная толщина кокса достигала 8 мм.

При этом оцененная величина касательных напряжений составила  $\tau = 16 \pm 4$  Па. Это значение  $\tau$  в [9] принято за нижнюю оценку уровня механического нагружения, при котором кокс на поверхности образца типичного обугливающегося резиноподобного ТЗМ еще сохраняется (не отрывается).

На втором этапе для обеспечения проведения экспериментов с разрушением кокса использовалась установка с прогревом в потоке высокотемпературных газов (2100 К) при давлениях до 5 МПа, позволяющих достигать  $\tau$  до  $10^3$  Па. Скоростной напор при постоянном давлении в газогенераторе (5 МПа) регулировался изменением размеров проточного канала (насадка), где размещался образец. Тепловой поток к поверхности в [9] оценен величиной  $Q \geq 10^6$  Вт/м<sup>2</sup>. Продолжительность эксперимента выбиралась так, чтобы обеспечить образование слоя отрывающегося кокса толщиной до 1 мм.

По результатам экспериментов определялась зависимость массовой скорости уноса ТЗМ от скорости газового потока. Начиная с определенного значения скорости газового потока  $U$ , кокс на поверхности образца после испытания отсутствовал.

Условие полного разрушения кокса формулировалось как равенство касательных напряжений трения  $\tau$  газового потока пределу прочности кокса на растяжение  $\sigma^*$  в зоне сцепления последнего с исходным (неразложившимся) материалом:

$$\sigma^* = \tau. \quad (3)$$

По минимальному значению  $\tau$ , при котором происходит унос кокса, определялось значение  $\sigma^*$ . При этом напряжение трения газового потока рассчитывалось по формуле

$$\tau = \frac{\lambda}{8} \rho U^2, \quad (4)$$

где  $\lambda$  – коэффициент сопротивления трубы,  $\rho$  – плотность газа.

Эксперименты показали, что значение скоростного напора газа в трубе, при котором происходит разрушение кокса, не превышает  $\rho U^2/2 = 0.0117$  МПа. При таком скоростном напоре падение давления в рабочем канале с образцами ТЗМ не превышало 0.4%, и значение  $\rho$  вычислялось по показаниям датчика давления на входе в канал.

Значение  $\lambda$  определялось при помощи выражения для течения в трубах с развитой шероховатостью [12]:

$$\lambda = \left[ 2 \lg \left( \frac{d_r}{H} \right) + 1.75 \right]^{-2},$$

где  $H$  – высота элемента шероховатости,  $d_r$  – характерный размер (гидравлический радиус канала).

Минимальное значение скорости  $U$ , при которой имеет место отрыв кокса с образца ТЗМ при фиксированном давлении, определялось из серии экспериментов с заданной точностью как среднее из общего числа экспериментов. Толщина обугленного слоя  $\Delta$  на образцах после экспериментов измерялась при минимальной скорости  $U$ . Высота элемента шероховатости  $H$  принималась равной  $\Delta$ . Значение  $\tau$  рассчитывалось по выражению (4), а значение прочности кокса  $\sigma^*$  исследовавшегося ТЗМ определялось из условия (3).

По результатам серии из 32 опытов получено  $\sigma^* = 72 \pm 17$  Па.

В работе [9] сделан вывод: наименьшая прочность кокса резиноподобных ТЗМ наблюдается в зоне сцепления кокса с исходным материалом (область с  $T \sim 650$  К). Данная температура близка к температуре, соответствующей максимальной скорости термической деструкции исследуемого материала, – 690 К.

**Таблица 2.** Значения прочности кокса  $\sigma^*$  и погрешности ее определения в зависимости от условий испытания

Источник	$T, K$	Нагрузка	$\sigma^*, Pa$	Погрешность, %
[8]	2500–2700	Касательная	90	$\pm 12$
[8]	3300	Нормальная на растяжение	82	$\pm 14$
[9]	2100	Касательная	72	$\pm 23.6$ (17 Па)

Примечание.  $T$  – температура нагревающего потока. Погрешность определялась при доверительной вероятности 0.95.

В табл. 2 приведены итоговые результаты по определению прочности кокса в работах [8] и [9].

В рассмотренных экспериментах температура материала (кокса) со стороны нагрева переменна во времени: в момент непосредственно после удаления слоя кокса  $\sim 700 K$ , в период образования слоя кокса на  $100–300 K$  ниже температуры потока (в зависимости от условий обтекания: температуры потока, конвективного и лучистого теплообмена).

В [8, 9] прочность прококсованного слоя оценивалась по косвенным признакам без прямого измерения усилий (“нагрузка” определялась расчетным путем – см. (2) и (4)), что приводит к значительным (до 24%) погрешностям. Кроме этого, в рассмотренных работах отсутствует экспериментальное определение температур, при которых происходит разрушение прококсованного слоя. Знания этих температур важны для построения расчетных методик.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты по определению прочности коксового слоя, образующегося во время прогрева (коксования) образца ТЗМ, с определением температур в области разрушения и прямым измерением прилагаемой нагрузки проводились на установке, схематически показанной на рис. 3.

Способ определения предела прочности образца материала состоит в закреплении образца, его нагревании, нагружении растягивающим усилием до разрушения с прямым измерением разрушающего усилия и площади поперечного сечения в момент разрыва.

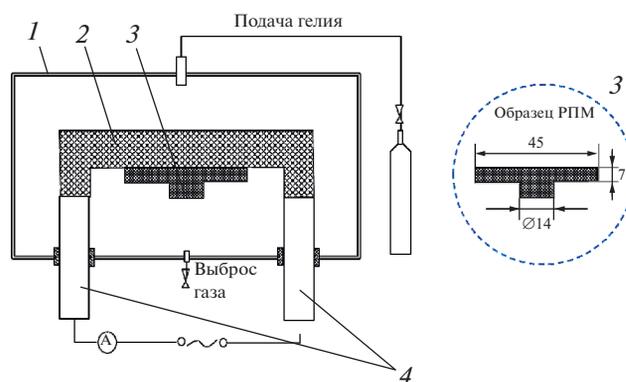
Установка состоит из камеры 1 и электрических контактов 4, к которым крепится нагревательный элемент (НЭ) 2 из графита марки ПРОГ-230. Для исключения горения образца во время испытаний камера 1 заполняется инертным газом (гелием) под давлением  $0.1–0.3 MPa$ . Температура НЭ может повышаться до  $\sim 3300 K$ . Образец материала изготавливается из единой заготовки материала и состоит из двух частей: пластины и цилиндрической части. Границей между пластиной-основанием образца и цилиндрической частью служит кольцевая проточка глубиной 2 мм. Образец крепится под нагревательным элементом, как пока-

зано на рис. 3. Первоначальные эксперименты без кольцевой проточки показали, что отрыв не прококсованной цилиндрической части образца происходит по сечению с неконтролируемой площадью и периметром, превышающим периметр цилиндрической части образца. В экспериментах с проточками различной глубины (1.5–3 мм) получено, что наличие проточки не приводит к заметному изменению результатов.

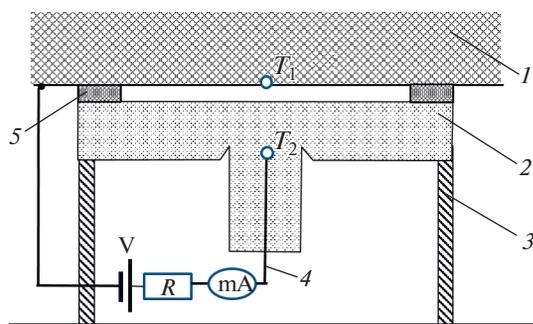
Наряду с контактным нагревом (рис. 3) основные исследования выполнены с использованием нагрева излучением. В этом случае между образцом РПМ 2 и нагревательным элементом 1 имел место зазор (рис. 4). Образец 2 устанавливался на расстоянии 2–3 мм от поверхности НЭ. Зазор регулировался с помощью специальной графитовой подложки 5.

Лучистый нагрев использован с целью обеспечения газового зазора между НЭ и образцом и, следовательно, свободного оттока пиролизных газов от поверхностного (коксоующегося) слоя ТЗМ. В этом случае устраняется накопление газообразных продуктов разложения ТЗМ в порах прококсованного слоя [4] и, следовательно, исключается влияние дополнительных сил давления на отрыв цилиндрической части образца от кокса (см. (1)), что повышает достоверность получаемых результатов.

Образец со стороны перекладки нагревается до температуры, близкой к температуре нагревателя, которая значительно выше температуры коксо-



**Рис. 3.** Схема экспериментальной установки: 1 – камера, 2 – нагреватель, 3 – образец ТЗМ (РПМ), 4 – электродконтакты.



**Рис. 4.** Схема крепления образца ТЗМ к нагревательному элементу с зазором и устройством для фиксации момента отрыва цилиндра: 1 – нагреватель, 2 – образец РПМ, 3 – подставка, 4 – вольфрамовая нить, 5 – графитовая подложка; R – сопротивление (15 кОм); mA – миллиамперметр; V – источник тока;  $T_1$ ,  $T_2$  – места заделки термопар.

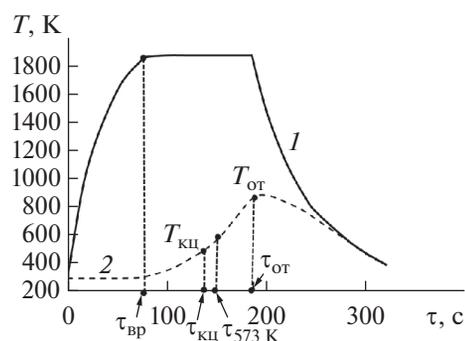
вания материала образца. В процессе нагрева тепловая волна (и зона коксования) в образце ТЗМ движется со стороны НЭ вглубь материала. При подходе зоны коксования к кольцевой проточке в случае, если вес оставшегося (непрококсованного) цилиндрического участка образца с грузом достаточен, цилиндрическая часть образца отрывается. После остывания образца морфология среза (области разрыва) анализировалась визуально с использованием микроскопа. Отмечена незначительная шероховатость (зернистость) обеих поверхностей разрыва (как со стороны прококсованной части образца, так и на поверхности со стороны, не подвергнутой коксованию) с отклонением к поверхностям в направлении оси цилиндра не более 0.5 мм. При наличии кольцевой проточки сечение отрыва расположено в плоскости, перпендикулярной оси отрываемого цилиндра и проходящей через кольцевую проточку. Срез практически имеет форму круга.

Разрушающее усилие измеряется взвешиванием оторвавшейся части образца (в отдельных случаях с дополнительным грузом). Изменяя (уменьшая) вес груза и/или длину цилиндрического участка образца, эксперимент повторяется до тех пор, пока цилиндр не останется на месте (по окончании эксперимента). Средний вес цилиндрических частей образцов в двух соседних испытаниях (с оторвавшимся и не оторвавшимся цилиндрическим участком) принимается (в первом приближении) за предельную силу  $F$  отрыва коксового слоя.

При изучении механизма разрушения измерялись:

– температура нагревательного элемента  $T_{нэ}$  ( $T_1$  на рис. 4);

– температура  $T_{ц}$  образца в области кольцевой проточки в зоне отрыва (по оси цилиндра) ( $T_2$  на рис. 4).



**Рис. 5.** Зависимость  $T_{нэ}$  (1) и  $T_{ц}$  (2) от времени эксперимента.

Для измерения температур использовалась вольфрам-рениевая термопара диаметром 0.2 мм, с диапазоном измерения от 300 до 2500 К и погрешностью ~0.1%. С учетом пологости профиля температуры в области разложения РПМ с минимальной толщиной зоны деструкции ~2 мм и перепадом температуры в 200 К (600–800 К) [1] при погрешности установки термопары по глубине в 0.2 мм погрешность в измеряемой температуре составляет ~20 К, или ~3%.

Для фиксирования момента времени отрыва цилиндрического участка использовано электрическое устройство, схема которого приведена на рис. 4.

Устройство основано на диэлектрических свойствах исходного ТЗМ и достаточно высокой электропроводности прококсованного слоя материала.

При достижении фронтом коксования плоскости кольцевой проточки цепь замыкается, стрелка миллиамперметра отклоняется. В момент отрыва цепь размыкается, стрелка возвращается в исходное положение.

По результатам испытаний прочность кокса определяется по формуле

$$\sigma = F/S, \quad (5)$$

где  $F = mg$  – сила, под действием которой происходит отрыв цилиндрической части образца, – вес оторвавшейся части образца с дополнительным грузом (при его наличии);  $S$  – площадь разрыва кокса ( $m^2$ ),  $S = 1.54 \text{ cm}^2$ .

В качестве примера на рис. 5 приведена зависимость температуры  $T_{нэ}$  от времени испытания и температура в центре цилиндрической части  $T_{ц}$  в плоскости проточки.

По наклону кривой  $T_{ц}$  можно оценить темп нагрева  $b$  (К/с) в области кольцевой проточки в момент отрыва;  $\tau_{от}$ ,  $T_{от}$  – время и температура, при которых имело место отслоение (отрыв) цилиндрической части образца;  $\tau_{кц}$ ,  $T_{кц}$  – время и температура, при которых слой ТЗМ между на-

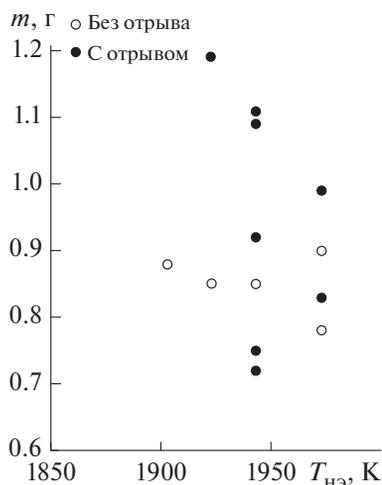


Рис. 6. Зависимость массы отрывающегося цилиндра от максимальной температуры НЭ  $T_{нэ}$ .

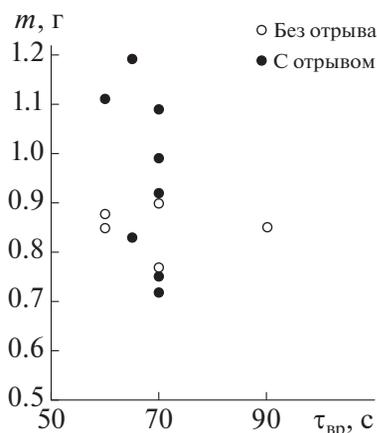


Рис. 7. Зависимость массы отрывающегося цилиндра от времени выхода НЭ на режим.

гревателем и плоскостью проточки образца становится электропроводным (начало коксования).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовались образцы, изготовленные из двух пластин РПМ одной партии изготовления.

Основная часть экспериментов выполнена при близких значениях времени выхода нагревательного элемента на режим  $\tau_{вр}$  (60–90 с) при давлении гелия в камере 0.3–0.35 МПа. Время выхода на режим и максимальная температура нагревателя определяются величиной пропускаемого через него тока. Исследования проведены в следующих диапазонах максимальных температур нагревательного элемента:

- 1)  $T_{нэ} = 1890–1970$  К для образцов из первой пластины РПМ;
- 2)  $T_{нэ} = 1840–1940$  К – для образцов из второй пластины РПМ.

Пример получаемых при измерениях результатов приведен на рис. 6 и 7 (для образцов из пластины №1).

Характерные времена и температуры прогрева в экспериментах для образцов из разных пластин представлены в табл. 3.

Результаты обработки данных, включая рассчитанные по (5) предельные напряжения, при которых имел место отрыв прококсованного слоя, приведены в табл. 4.

При вычислении  $\sigma_a$  по (5) величина  $F$ , под действием которой происходит разрыв кокса, определяется как среднее между максимальным весом не оторвавшейся цилиндрической части образца (определяется размерами цилиндрической части) и минимальным весом оторвавшегося цилиндра. Значение  $\sigma_b$  определялось по (5) с использованием величины  $F$ , полученной как полусумма средних значений веса оторвавшихся и не оторвавшихся цилиндрических частей образца.

Предельные напряжения  $\sigma_a$  и  $\sigma_b$  характеризуют прочность кокса и представляют собой предельное нормальное (растягивающее) усилие на единицу площади, при котором происходит разрыв прококсованного слоя.

Незначительное расхождение в  $\sigma_a$  и  $\sigma_b$  (в пределах погрешности), полученных для одинаковых выборок экспериментальных данных (по  $T_{нэ}$  и  $\tau_{вр}$ ), показывает возможность использования каждого из способов обработки данных для определения предельных напряжений.

Из полученных данных также следует, что изменение времени выхода нагревательного эле-

Таблица 3. Условия проведения экспериментальных исследований образцов

№ пластины	$\tau_{вр}, c$	$\tau_{кц}, c$	$\tau_{от}, c$	$\tau_{573}, c$	$T_{нэ}, K$	$T_{кц}, K$	$T_{от}, K$	$b, K/c$
1	68.7	136.6	181.0	135.0	1946	563	773	4.7
2	67.7	124.2	172.8	125.7	1916	421	850	11.9

Примечание. Приведены средние значения по всем экспериментам (образцам) для каждой из пластин;  $\tau_{573}$  – время достижения температуры 573 К у цилиндра.

Таблица 4. Результаты экспериментальных исследований

Пластина №	1		2		Выборка по
$T_{НЭ}$ , К	1898–1973		1843–1923	1843–2073	
Средняя $T_{НЭ}$ , К	1946		1883	1916	
$\sigma_a$ , Па	52		43	44	
$\sigma_b$ , Па	58		50	50	
$\tau_{вр}$ , с	60–70	60–90	60–70	70–90	$\tau_{вр}$
Среднее $\tau_{вр}$ , с	65	68.5	67.7	80	
$\sigma_a$ , Па	52	52	44	50	
$\sigma_b$ , Па	58	58	49	51	

Примечание. Средние значения определены по всем экспериментам (образцам) для данной пластины в указанном диапазоне изменений  $T_{НЭ}$  или  $\tau_{вр}$ ; погрешность при доверительной вероятности 0.95 составляет  $\pm 7\%$ ;  $\sigma_a$  и  $\sigma_b$  различаются способом вычисления.

мента на режим в пределах 60–90 с не приводит к существенным изменениям в величине  $\sigma$ .

Отличие в  $\sigma$  для образцов из разных пластин составляет для  $\sigma_a$  17%, для  $\sigma_b$  15%. Однако связать полученные отличия с изменением свойств кокса для разных пластин невозможно, так как сравниваемые  $\sigma$  получены при отличающихся условиях прогрева: температуре нагревательного элемента и времени выхода на режим (см. табл. 4).

Полученные результаты по  $\sigma$  иллюстрированы на рис. 8. Приведено минимальное и максимальное значения  $\sigma$  для каждой из серий экспериментов. На рисунке также показано среднее значение  $\sigma = 39$  Па (обозначено треугольником), полученное без использования графитовой подложки 4 (см. рис. 3), т.е. при прогреве без зазора между образцом и нагревателем для температуры нагревательного элемента 1773 К. Значение рассчитано аналогично  $\sigma_a$ .

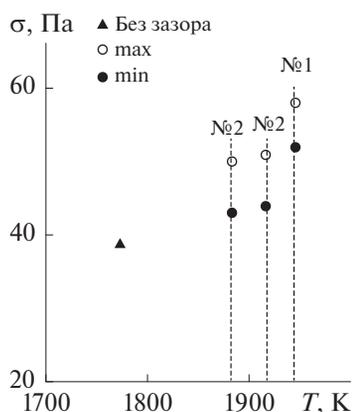


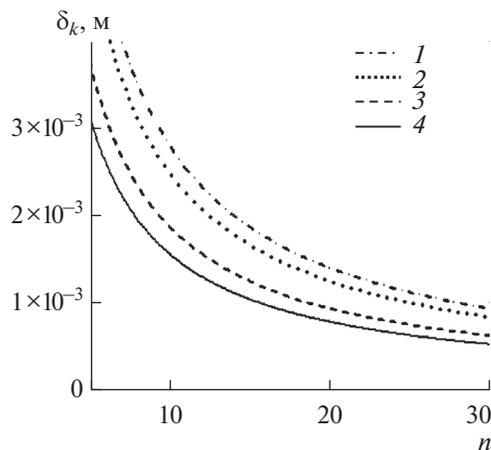
Рис. 8. Зависимость  $\sigma$  от температуры нагревательного элемента: № 1, № 2 – номера пластин; темпы нагрева в области деструкции: 4.7 К/с для № 1 и 11.9 К/с для № 2.

Более низкое значение прочности кокса, полученное в испытаниях без зазора между образцом и нагревателем, может быть связано и с более низкой температурой нагревателя, и занижено за счет уменьшения силы отрыва: при плотном прилегании образца к нагревательному элементу возможно существенное влияние на отрыв давления в порах прококсованного слоя. Оценки показали, что при частичном перекрытии пор на выходе из кокса (уменьшение газопроницаемости кокса, когда образец РПМ прижат к НЭ)  $\sigma_{\Delta P} \approx 5-10$  Па. Учитывая это, получим значение  $\sigma = 44-49$  Па, т.е. значение, близкое к величинам для случая экспериментов с газовым зазором.

Отличие в величине приведенных в табл. 4  $\sigma$  (рис. 8) от данных работ [8, 9] (табл. 2) может быть связано с влиянием состава РПМ на прочность прококсованного слоя (в основе лежат различные каучуки: соответственно этиленпропилендиеновый и бутadiен-нитрильный). Кроме этого, более высокие значения  $\sigma^*$  в [8, 9] могут быть обусловлены неучтенными особенностями разрушения кокса: в экспериментах [8, 9] отрыв кокса происходил не только по зоне контакта с неразложившимся материалом, но и по боковым поверхностям сцепления с другими частицами кокса.

Данное предположение подтверждается киносъемкой, выполненной авторами [8], – имеет место не отрыв коксового слоя в целом по зоне разложения, а отрыв отдельных его частиц, т.е. полученное авторами значение  $\sigma^*$  учитывает и напряжения на фрагментацию прококсованного слоя на частицы. В результате  $\sigma^*$  в [8, 9] для отрыва по зоне коксования завышено.

Утверждение в [8], что величина  $\sigma^*$  всегда значительно меньше прочности сцепления частиц кокса между собой, представляется не вполне обоснованным.



**Рис. 9.** Зависимость толщины отрывающегося кокса  $\delta_k$  от перегрузки  $n$  при различной прочности прококсованного слоя  $\sigma$ : 1 –  $\theta = 90$  Па, 2 – 80, 3 – 60, 4 – 50.

При известной величине предельного напряжения  $\sigma$ , полученной экспериментально, возможная толщина слоя кокса  $\delta_k$ , отрывающегося от ТЗП инерционными силами в натуральных изделиях, может быть определена с использованием соотношения

$$\delta_k = \sigma / (\varphi_k \rho_m a) = \sigma / (\varphi_k \rho_m 9.8n). \quad (6)$$

Здесь  $\sigma$  – предельное напряжение, Па;  $\delta_k$  – толщина кокса, начиная с которой имеет место отрыв прококсованного слоя, м;  $\varphi_k$  – коксовое число;  $\rho_m$  – исходная плотность ТЗМ, кг/м<sup>3</sup>;  $a$  – ускорение, обусловленное действием массовых сил на рассматриваемый участок теплозащитного покрытия, м/с<sup>2</sup>;  $n$  – величина перегрузки.

На рис. 9 приведены результаты расчетов  $\delta_k$  по соотношению (6). Расчеты проведены при  $\varphi_k = 0.3$  и  $\rho_m = 1100$  кг/м<sup>3</sup>. Представлены предельные кривые. Область выше кривой с заданной  $\sigma$  соответствует отрыву кокса при достижении перегрузкой заданной величины, ниже кривой расположена область без удаления прококсованного слоя – величины перегрузки недостаточно для отрыва прококсованного слоя заданной толщины.

Согласно [8], при прочности  $\sigma = 82$  Па толщина срывающегося кокса составляет порядка 1 мм. В этом случае, как следует из рис. 2 и 9,  $n \sim 25$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены экспериментальные исследования и установлен диапазон изменения значений предельных напряжений при нормальном (растягивающем) нагружении прококсованного слоя РПМ на основе этиленпропилендиенового каучука (40–60 Па).

Получены экспериментальные данные в части диапазона температур, при которых происходит разрушение и удаление кокса РПМ при нагрузках,

приложенных по нормали к поверхности прогрева (773–850 К) (табл. 3). Эти данные подтверждают предположение работ [8, 9], что разрушение (отрыв) прококсованного слоя происходит в зоне от температуры максимума скорости разложения до температуры конца разложения.

Сравнение полученных данных с результатами для РПМ на основе бутадиен-нитрильного каучука указывает на возможное существенное влияние на прочность (предельное разрушающее растягивающее напряжение) прококсованного слоя неармированных РПМ свойств каучука, лежащего в основе материала. Для установления причин отличий, обусловленных каучуком, требуются дальнейшие исследования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губертов А.М., Миронов В.В., Волкова Л.И. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / Под ред. Коротеяева А.С. М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
2. Миронов В.В., Толкач М.А. Термическая деструкция резиноподобных теплозащитных материалов под слоем конденсированной фазы // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 269.
3. Кошлаков В.В., Миронов В.В., Чумакин К.А., Толкач М.А. Экспериментальные исследования разбросов теплозащитных характеристик резиноподобной теплозащиты // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 266.
4. Полежаев Ю.В., Фролов Г.А. Тепловое разрушение материалов / Под ред. Скорохода В.В. Киев: Изд-во ИПМ НАНУ, 2005. 288с.
5. Мухамедов В.С. Твердотопливные двигатели специального назначения. СПб.: СОТ, 2018.
6. Трусов Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Инж. вестн.: электр. науч.-техн. журн. 2012. № 10. (<http://engsi.ru/doc/483186.html>)
7. Плевин Г.В., Сычева Л.И. Изменение пористой структуры и свойств углеродистых материалов в процессе пропитки пеками и последующей термообработки // Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции. Сб. науч. тр. Челябинск: Южно-Уральск. кн. изд-во, 1974. № 6. С. 30.
8. Гаращенко А.Н., Кузнецов Г.В., Ткачев А.И. Механизм высокотемпературного разрушения резиноподобных теплозащитных материалов в поле массовых инерционных сил // ТВТ. 1995. Т. 33. № 3. С. 458.
9. Кузнецов Г.В. Экспериментальная оценка прочности кокса обугливающегося резиноподобного теплозащитного материала // ФГВ. 1996. Т. 32. № 5. С. 143.
10. Яскин А.В. Конструкции и отработка ракетных двигателей на твердом топливе. Учеб. пособ. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. 200 с.
11. Конструкции ракетных двигателей на твердом топливе / Под ред. Лаврова Л.Н. М.: Машиностроение, 1993. 215 с.
12. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1978. 840 с.

УДК 662.75;662.76

## ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОМАССЫ В СИНТЕЗ-ГАЗ С ЗАДАНЫМ СООТНОШЕНИЕМ $[H_2]/[CO]$

© 2022 г. В. А. Синельщиков\*, Г. А. Сычев, Ю. М. Фалеева

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**\*E-mail: sinelshchikov@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 05.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Представлены экспериментальные данные по влиянию величины массовых потерь при торрефикации на состав и объемный выход синтез-газа, полученного методом двухстадийной пиролизной конверсии древесной биомассы и торфа. Показано, что предварительная торрефикация биомассы позволяет получать синтез-газ с заданным соотношением объемных долей водорода и монооксида углерода в диапазоне от 1 до 2. Параметром, определяющим состав синтез-газа, является величина массовых потерь при торрефикации в расчете на сухое беззольное состояние.

DOI: 10.31857/S0040364422040044

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ, представляющий собой смесь, основными компонентами которой являются водород и монооксид углерода, может быть использован как в качестве газообразного топлива в газовых котлах, двигателях внутреннего сгорания и газотурбинных агрегатах, так и в качестве сырья для ряда химических технологий, в частности для получения жидких синтетических топлив [1, 2]. Исходя из того, для каких целей предполагается использовать синтез-газ, формулируются требования к его составу и характеристикам. Состав синтез-газа определяется видом исходного сырья и методом его переработки.

Использование термических методов переработки дает возможность получать синтез-газ практически из любого вида углеводородного сырья [3]. Из ископаемых углеводородных ресурсов синтез-газ получают методами паровой и уголекислотной конверсии метана, парциальным окислением метана, паровоздушной конверсией угля. Для конверсии возобновляемого углеводородного сырья (биомассы) в синтез-газ применяются воздушная, кислородная, плазменная газификация и пиролиз.

Одной из проблем, характерных для большинства методов газификации биомассы и особенно актуальной при использовании пиролизных методов переработки, является высокая концентрация конденсирующихся органических соединений в получаемой газовой смеси [4]. Наличие таких соединений существенно ограничивает возможность дальнейшего использования полученного газа без его предварительной очистки. Данные соединения конденсируются в технологических трак-

тах, приводя к их засорению, дезактивируют катализаторы, применяемые при использовании синтез-газа в химической промышленности и, в частности, при производстве жидких моторных топлив. Для очистки синтез-газа используются механические, термические и каталитические методы [5]. Естественно, что использование термических и каталитических методов, позволяющих конвертировать конденсирующиеся органические соединения в компоненты синтез-газа, предпочтительно, поскольку фактически приводит к увеличению степени конверсии исходной биомассы в газообразное топливо.

Синтез-газ, свободный от конденсирующихся летучих соединений, можно получать как за счет применения соответствующих технологий внутри реактора газификации (первичные методы), так и за счет очистки газа на выходе из реактора (вторичные методы) [6, 7]. В обоих случаях при использовании каталитических методов применяются в основном одни и те же катализаторы. В [8] при сопоставлении активности и стабильности различных катализаторов, используемых для удаления конденсирующихся органических соединений, в их число включен биоуголь. Из представленных данных следует, что по своим свойствам биоуголь не уступает, а в ряде случаев и превосходит другие катализаторы. Механизм взаимодействия конденсирующихся органических соединений с поверхностью биоугля в присутствии воды и  $CO_2$ , используемых в качестве газифицирующих агентов и образующихся при пиролизе биомассы, исследован в [9]. Авторы [8] также отмечают, что за счет взаимодействия с парами воды и  $CO_2$  (реакция Будуара) биоуголь постоянно расходуется, однако,

поскольку он является одним из продуктов, образующихся при газификации, это обстоятельство не представляется важным. В то же время упомянутые реакции, с одной стороны, приводят к активации поверхности биоугля и тем самым способствуют стабилизации его свойств как катализатора, а с другой, в результате этих реакций образуются  $H_2$  и  $CO$ , т.е. основные компоненты синтез-газа.

Использование биоугля для переработки конденсирующихся летучих соединений лежит в основе метода двухстадийной пиролитической конверсии, в котором на первой стадии проводится пиролиз исходного сырья, а на второй – высокотемпературный крекинг пиролизных газов и паров путем их фильтрации через нагретый слой биоугля [10, 11]. В результате можно получать чистый синтез-газ с низкой удельной теплотой сгорания на уровне 11 МДж/м<sup>3</sup>. Одновременно за счет гетерогенного крекинга как неконденсирующихся, так и конденсирующихся летучих продуктов пиролиза при их взаимодействии с нагретой углеродной поверхностью существенно увеличивается эффективность энергетической конверсии различных видов возобновляемого углеводородного сырья в синтез-газ [12].

Подход, связанный с пространственным разделением зон пиролиза и газификации, используется в так называемых многоступенчатых газификаторах [13]. В частности, в [14, 15] он успешно применен для уменьшения содержания смол в получаемом газе. В газификаторах, исследованных в [14, 15], первая стадия аналогична первой стадии в методе двухстадийной пиролитической конверсии. Однако на второй стадии требуемая температура в зоне крекинга достигалась за счет сжигания части летучих продуктов пиролиза. Подача в зону крекинга воздуха, необходимого для сжигания, приводила к наличию в получаемом газе большого количества азота и, соответственно, снижению его теплоты сгорания до 6.5 МДж/м<sup>3</sup>.

Как следует из данных, приведенных в [12], отношение мольных долей водорода и монооксида углерода  $[H_2]/[CO]$  в составе синтез-газа, получаемого методом двухстадийной пиролитической конверсии основных видов биомассы растительного происхождения (древесина, торф, отходы сельскохозяйственного производства), изменяется в диапазоне 1–1.2. Это отношение, а также объем получаемого синтез-газа определяются элементным составом перерабатываемого сырья, а именно, содержанием в нем кислорода и водорода, и могут быть рассчитаны на основе уравнений материального баланса [12]. Таким образом, подбирая вид сырья с соответствующим содержанием водорода и кислорода или целенаправленно изменяя элементный состав перерабатываемого

сырья перед его конверсией, можно получать синтез-газ с заранее заданным составом.

В [12] показано, что, применяя метод двухстадийной пиролитической конверсии для переработки осадка сточных вод, характеризующегося относительно низким по сравнению с биомассой растительного происхождения содержанием кислорода, можно получать синтез-газ с соотношением объемных долей  $[H_2]/[CO]$ , близким к 2. Это дает возможность в дальнейшем использовать полученный синтез-газ для производства жидких моторных топлив [16].

В процессе торрефикации, используемой для улучшения потребительских свойств твердого биотоплива [17, 18], происходит изменение элементного состава биомассы. При этом, как следует из диаграммы Ван Кревелена для древесной биомассы, с ужесточением режима торрефикации, т.е. с увеличением температуры и времени выдержки, соотношение между содержанием водорода и кислорода в торрефицированном сырье изменяется в сторону увеличения содержания водорода [19]. Цель работы состоит в экспериментальном подтверждении возможности использования данного эффекта для получения синтез-газа с заданным соотношением  $[H_2]/[CO]$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве сырья для получения синтез-газа в данной работе использовались древесные и торфяные пеллеты цилиндрической формы диаметром 6 и длиной 10 мм. Основные характеристики пеллет приведены в таблице вместе с данными из [19]. Торрефикация пеллет проводилась при различных температурах в интервале от 230 до 350°C. Темп нагрева составлял 10°C/мин, время выдержки при заданной температуре равно 30 мин. Элементный состав исходных и торрефицированных пеллет определялся с помощью HCNS-анализатора Vario MACRO Cube.

Эксперименты по двухстадийной пиролитической конверсии выбранных видов биомассы в синтез-газ проводились на установке, аналогичной использованной ранее в работах [11, 12]. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Реактор, выполненный в виде металлической трубы диаметром 37 мм и высотой 850 мм, помещался в двухсекционную печь с независимыми нагревателями. В зонах пиролиза и крекинга устанавливались тигли, плотно прилегавшие к стенкам реактора и имевшие газопроницаемое перфорированное дно. В тигель, расположенный в зоне пиролиза, помещалось перерабатываемое сырье, в качестве которого использовались исходные или предварительно торрефицированные пел-

## Характеристики исходного сырья в расчете на сухое состояние

Сырье	Зольность, мас. %	Элементный состав, мас. %					Содержание летучих, мас. %	Фиксированный углерод, мас. %
		H	C	N	S	O		
Древесные пеллеты	0.3	49.9	6.1	0.1	—	43.6	82.0	17.7
Торфяные пеллеты	5.7	54.7	5.1	1.1	0.1	33.3	64.0	30.3
Древесная стружка [19]	0.2	49.5	6.2	0.2	—	43.9	85.1	14.7

леты из древесины и торфа. В тигель, расположенный в зоне крекинга, помещался древесный уголь, полученный путем пиролиза древесины. Объем зоны крекинга, заполненной биоуглем, выбирался таким образом, чтобы при заданной скорости нагрева перерабатываемого сырья время взаимодействия летучих продуктов пиролиза с биоуглем составляло несколько секунд. Согласно [11, 20], при температуре в зоне крекинга, равной 1000°C, этого времени достаточно для полной конверсии конденсирующихся летучих продуктов в синтез-газ.

Перед началом эксперимента реактор и весь газовый тракт продувались аргоном для обеспечения инертной газовой среды. В начале эксперимента зона крекинга нагревалась до температуры 1000°C, которая в дальнейшем поддерживалась на этом уровне в процессе всего эксперимента. Затем установка еще раз продувалась аргоном и включался нагреватель зоны пиролиза, которая нагревалась до 1000°C со скоростью 7°C/мин. Выходящая из реактора газовая смесь направлялась в водоохлаждаемый холодильник, затем проходила через барабанный газосчетчик с жидкостным затвором и собиралась в газгольдере. В конце эксперимента при достижении в зоне пиролиза температуры 1000°C установка еще раз продувалась аргоном

для того, чтобы оставшаяся в реакторе, газосчетчике и подводящих магистралях смесь газов поступила в газгольдер. После этого интегральный состав газовой смеси, собранной в газгольдере, измерялся с помощью анализатора газа MRU Vario Plus Industrial. Результаты измерений состава и объемного выхода газа пересчитывались таким образом, чтобы исключить объемную долю аргона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основе данных по элементному составу исходных и торрефицированных пеллет построена диаграмма Ван Кревелена, представленная на рис. 2. Видно, что с увеличением массовых потерь при торрефикации отношение содержания водорода к содержанию кислорода как в древесине, так и в торфе увеличивается.

На рис. 2 также приведены данные из [19]. В [19] интервал температур торрефикации составлял 240–340°C, нагрев осуществлялся за несколько минут, а время выдержки составляло 60 мин. Несмотря на различие в режимных параметрах процесса торрефикации, результаты, полученные в данной работе, хорошо согласуются с результатами [19]. Отмеченное совпадение косвенно под-

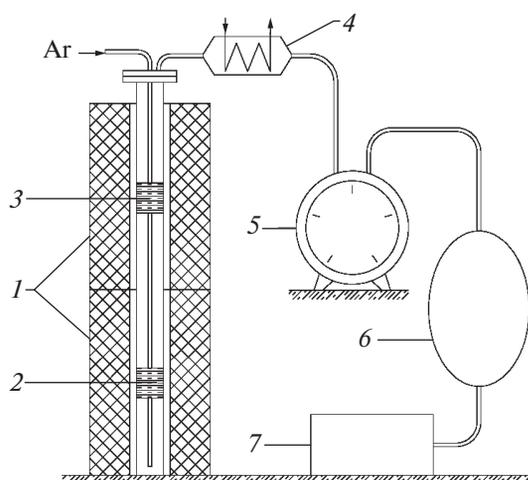


Рис. 1. Схема установки: 1 – двухсекционная печь, 2 – зона пиролиза, 3 – зона крекинга летучих продуктов пиролиза, 4 – холодильник, 5 – газосчетчик барабанный, 6 – газгольдер, 7 – газовый анализатор.

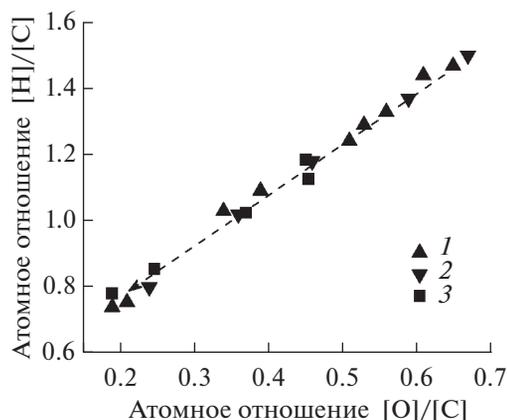


Рис. 2. Диаграмма Ван Кревелена: 1 – древесные пеллеты, 2 – стружка древесины хвойных пород [19], 3 – торфяные пеллеты; стрелка – направление, в котором происходит ужесточение режимов торрефикации и увеличение массовых потерь.

тверждает вывод, сделанный в [21], о том, что вместо двух режимных параметров, характеризующих процесс торрефикации (температура и время выдержки), для описания свойств торрефицированной биомассы и, в частности, ее элементного состава, можно использовать только величину массовых потерь в расчете на сухое беззольное состояние. Именно эта величина будет использована в дальнейшем при обсуждении состава синтез-газа, который можно получить из торрефицированной биомассы методом двухстадийной пиролизической конверсии.

Из результатов газового анализа следует, что в состав полученного синтез-газа помимо  $H_2$  и  $CO$  входили  $CH_4$ ,  $CO_2$ . При этом общая объемная доля  $CH_4$ ,  $CO_2$  не превышала 4%. На рис. 3 представлены экспериментальные данные, характеризующие отношение объемных долей  $H_2$  и  $CO$  в синтез-газе, полученном из исходных и торрефицированных при различных условиях древесных и торфяных пеллет. На рис. 4 приведены данные по удельному объемному выходу синтез-газа. При этом в обоих случаях в качестве определяющего параметра использована величина массовых потерь при торрефикации в расчете на сухое беззольное состояние.

Так же на рисунках приведены результаты расчета отношения  $[H_2]/[CO]$  и объемного выхода синтез-газа, выполненные на основе уравнений материального баланса с использованием данных элементного анализа. Предположение о том, что в процессе двухстадийной пиролизической конверсии весь водород, содержащийся в перерабатываемом сырье, выделяется в виде  $H_2$ , а кислород в виде  $CO$ , подтверждается как экспериментальными данными по составу синтез-газа

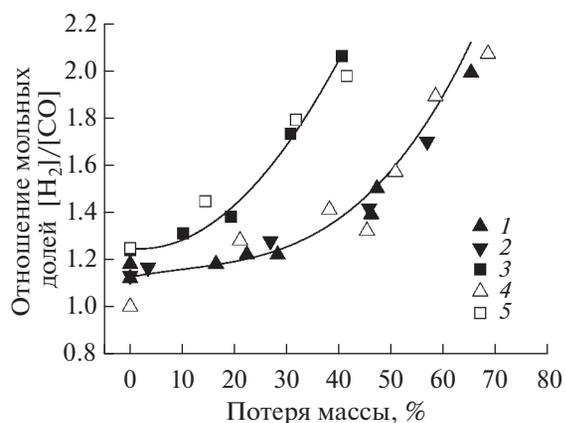


Рис. 3. Отношение мольных долей  $[H_2]/[CO]$  в синтез-газе из исходного и торрефицированного сырья в зависимости от величины массовых потерь при торрефикации: 1, 4 – древесные пеллеты; 2 – стружка древесины хвойных пород [19]; 3, 5 – торфяные пеллеты; 1–3 – расчет; 4, 5 – эксперимент.

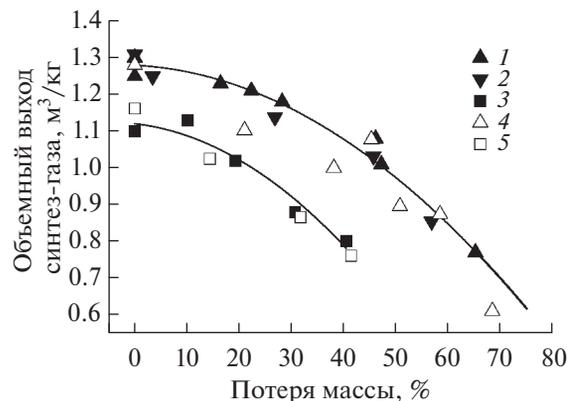


Рис. 4. Удельный объемный выход синтез-газа из исходного и торрефицированного сырья в зависимости от величины массовых потерь при торрефикации: 1–5 – то же, что на рис. 3.

(объемная доля  $H_2$  и  $CO$  более 96%), так и хорошим согласием между результатами эксперимента и расчета (рис. 3 и 4).

Таким образом, за счет предварительной торрефикации исходного сырья и последующей его переработки методом двухстадийной пиролизической конверсии из древесины и торфа можно получать синтез-газ с отношением мольных долей  $[H_2]/[CO]$  в диапазоне 1–2. Резкое увеличение объемного содержания водорода в синтез-газе, полученном из древесных и торфяных пеллет, начинается при использовании торрефицированного сырья, массовые потери которого составляют более 30 и 20% соответственно. Одновременно существенно падает удельный объемный выход синтез-газа (см. рис. 4), поскольку с ростом массовых потерь при торрефикации в торрефицированном сырье уменьшается содержание летучих продуктов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что сочетание двух методов термической переработки биомассы растительного происхождения, а именно торрефикации и двухстадийной пиролизической конверсии, может быть использовано для получения синтез-газа с заранее заданным соотношением объемных долей  $H_2$  и  $CO$ . Увеличение объемной доли  $H_2$  в получаемом синтез-газе достигается за счет изменения элементного состава биомассы, происходящего в процессе торрефикации. Возможность целенаправленно менять состав синтез-газа существенно расширяет область его дальнейшего применения в химической промышленности. В частности, синтез-газ с соотношением объемных долей водорода и монооксида углерода, равным 2, может быть использован для производства жидких моторных топлив.

Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования РФ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hagos F.Y., Aziz A.R.A., Sulaiman S.A.* Trends of Syngas as a Fuel in Internal Combustion Engines // *Adv. Mech. Eng.* 2014. 401587.
2. *Wang L., Weller C.L., Jones D.D., Hanna M.A.* Contemporary Issues in Thermal Gasification of Biomass and its Application to Electricity and Fuel Production // *Biomass Bioenergy.* 2008. V. 32. P. 573.
3. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies / Eds. Liu K., Song C., Subramani V. USA: John Wiley & Sons, 2010. 533 p.
4. *Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglou N.* Biomass Gasification "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory (NREL). NREL/TP-570-25357. Colorado, 1998. 121 p.
5. *Anis S., Zainal Z.A.* Tar Reduction in Biomass Producer Gas via Mechanical, Catalytic, and Thermal Methods: A Review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2011. V. 15. P. 2355.
6. *Devi L., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G.* A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes // *Biomass Bioenergy.* 2003. V. 24. P. 125.
7. *Abu El-Rub Z., Bramer E.A., Brem G.* Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 6911.
8. *Abu El-Rub Z., Bramer E.A., Brem G.* Experimental Comparison of Biomass Chars with Other Catalysts for Tar Reduction // *Fuel.* 2008. V. 87. P. 2243.
9. *Feng D., Zhao Y., Zhang Y., Sun S.* Effects of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on the Homogeneous Conversion and Heterogeneous Reforming of Biomass Tar over Biochar // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 13070.
10. *Chembukulam S.K., Dandge A.S., Kovilur N.L., Seshagiri R.K., Vaidyeswaran R.* Smokeless Fuel from Carbonized Sawdust // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1981. V. 20. P. 714.
11. *Батенин В.М., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Пиролитическая конверсия биомассы в газообразное топливо // *Докл. РАН.* 2012. Т. 446. № 2. С. 179.
12. *Лавренов В.А., Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А.* Двухстадийная пиролитическая конверсия различных видов биомассы в синтез-газ // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 6. С. 950.
13. *Heidenreich S., Foscolo P.U.* New Concepts in Biomass Gasification // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2015. V. 46. P. 72.
14. *Brandt P., Larsen E., Henriksen U.* High Tar Reduction in a Two-Stage Gasifier // *Energy Fuels.* 2000. V. 14. P. 816.
15. *Henriksen U., Ahrenfeldt J., Jensen T.K., Gøbel B., Bentzen J.D., Hindsgaul C., Sørensen L.H.* The Design, Construction and Operation of a 75 kW Two-stage Gasifier // *Energy.* 2006. V. 31. P. 1542.
16. *Larina O.M., Lishchiner I.I., Malova O.V., Zaichenko V.M.* Obtaining Main Components of Liquid Motor Fuels from Sewage Sludge // *Proc. 26th Biomass Conference and Exhibition. Copenhagen, 2018.* P. 1051.
17. *Bergman P.C.A., Kiel J.H.A.* Torrefaction for Biomass Upgrading // *Proc. 14th Europ. Biomass Conference and Exhibition. Paris, 2005.* P. 206.
18. *Kosov V.V., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A., Zaichenko V.M.* Effect of Torrefaction on Properties of Solid Granulated Fuel of Different Biomass Types // *High Temp.* 2014. V. 52. № 6. P. 907.
19. *Peng J.H., Bi X.T., Sokhansanj S., Lim C.J.* Torrefaction and Densification of Different Species of Softwood Residues // *Fuel.* 2013. V. 111. P. 411.
20. *Kosov V.V., Kosov V.F., Zaichenko V.M.* Investigation of a Two-stage Process of Biomass Gasification // *Chem. Eng. Trans.* 2015. V. 43. P. 457.
21. *Директор Л.Б., Синельщиков В.А., Сычев Г.А.* Теплофизические свойства летучих продуктов низкотемпературного пиролиза древесной биомассы // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 1. С. 47.

УДК 537.5

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

© 2022 г. Б. М. Смирнов\*, Э. Е. Сон

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: bsmirnov@gmail.com

Поступил в редакцию 12.05.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принят к публикации 28.10.2021 г.

Представлена физическая картина электрических процессов в атмосфере, построенная на основе атмосферных измерений и физических законов. В данной работе проанализированы некоторые процессы атмосферного электричества, связанные с находящимися в атмосфере микрокаплями воды. Показано, что микрокапли приобретают заряд в процессе роста, а потеря заряда микрокаплями, которая имеет место на нижней границе кучевого облака, приводит к развитию пробоя в виде молнии и сопровождается быстрым (в течение минут) объединением микрокапель кучевого облака в капли дождя. Представляя электрические процессы в атмосфере вторичными по отношению к циркуляции воды через атмосферу, имеем, что конденсация воды в атмосфере происходит в результате перемешивания влажных слоев приземного воздуха с холодным воздухом на высотах в несколько километров под действием вертикального ветра. Доминирующими механизмами роста капель является коалесценция для малых капель и гравитационный рост для больших. При этом равновесие между водяными микрокаплями кучевого облака и насыщенным паром свободных молекул устанавливается за доли секунды, т.е. такое равновесие поддерживается в процессе эволюции кучевого облака. Это означает, что водяной пар внутри кучевого облака является насыщенным. Механизм зарядки капель подобен данному процессу в плазме и определяется разной подвижностью положительных и отрицательных ионов в атмосферном воздухе, а сами ионы образуются в нем под действием космических лучей. Атмосферные микрокапли воды являются также одной из парниковых компонент атмосферы. Анализ теплового излучения атмосферных микрокапель воды вместе с энергетическим балансом Земли и атмосферы позволяет оценить долю конденсированной воды в атмосфере, масса которой составляет доли процента от массы атмосферного водяного пара в виде свободных молекул воды. При этом облака являются неоднородной средой, так что участки в атмосфере, содержащие микрокапли воды, находятся в атмосфере в виде отдельных сгустков. Хотя проведенный анализ поведения микрокапель воды в кучевых облаках позволяет ответить на некоторые вопросы физики атмосферного электричества, другие аспекты этой проблемы сохраняют схематический характер и требуют последующего исследования.

DOI: 10.31857/S0040364422040020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

## Введение

## 1. Тропосфера как среда существования конденсированной воды

## 1.1. Общие свойства атмосферы

## 1.2. Оптически активные компоненты атмосферы

## 1.3. Эволюция глобальной температуры

## 2. Энергетика атмосферы

## 2.1. Энергетический баланс Земли и ее атмосферы

## 2.2. Излучение атмосферы как слабо неоднородного газового слоя

## 2.3. Микрокапли воды в излучении атмосферы

## 3. Процессы образования и роста капель воды в атмосфере

## 3.1. Характер смешивания слоев атмосферы при образовании конденсированной фазы воды

## 3.2. Циркуляция воды в атмосфере

## 3.3. Процессы образования и роста конденсированной фазы

## 4. Электрические атмосферные процессы с участием конденсированной воды

## 4.1. Электрические свойства атмосферы

## 4.2. Космические лучи как источник ионизации атмосферы

## 4.3. Ионы в атмосфере

## 4.4. Особенности атмосферного электричества

## Заключение

## Список литературы

## ВВЕДЕНИЕ

Концепция “электрической машины Земли”, сформулированная в начале 20-го в., предполагает, что электрический ток в атмосфере “ясного неба” создается атмосферными ионами, которые рождаются под действием космических лучей [1–5]. В конечном итоге этот электрический ток, который существует в основной части атмосферы над поверхностью Земли, приводит к разрядке Земли в результате движения атмосферных ионов под действием электрического поля Земли. Характер процессов разрядки Земли за более чем вековое их исследование изучен достаточно подробно. Объектом исследования данного обзора является другая часть электрических процессов в атмосфере, приводящая к созданию и поддержанию заряда Земли. Эта часть атмосферных электрических процессов протекает в кучевых облаках, где сосредоточена основная масса конденсированной воды, хотя проекция кучевого облака на поверхность Земли занимает малую часть ее площади.

При анализе перечисленных процессов важно отметить особенности кучевого облака. Плотность молекул воды в нем предельно высока, и если бы условия конденсации воды выполнялись в кучевом облаке, то превращение избыточной атмосферной воды от водяного пара до капель дождя происходило бы при реальных условиях за минуты. Поскольку реальные времена жизни кучевого облака в атмосфере составляют десятки часов, можно ожидать, что задержка роста микрокапель в кучевом облаке объясняется одноименным зарядом растущих микрокапель. При этом ионизация атмосферы определяется космическими лучами, под действием которых в нижней атмосфере образуются атмосферные ионы. Именно эти ионы определяют действие “электрической машины Земли”, но в течение своего существования эти ионы растут и меняют состав, который в большой степени связан с химически активными примесями, присутствующими в данной области атмосферы. Время жизни ионов в атмосфере определяется рекомбинацией положительных и отрицательных ионов.

Ключевой проблемой атмосферного электричества является пространственное разделение зарядов разного знака, что приводит к созданию электрического поля в атмосфере Земли. Очевидно, это происходит под действием заряженных капель, гравитационное падение которых создает электрический ток, приводящий к разрядке Земли. Фактически процесс зарядки Земли представляет собой преобразование гравитационной энергии частиц, освобождающейся при их падении, в электрическую энергию поверхности Земли. Классический механизм зарядки микрокапель и микрочастиц имеет место при столкновении двух микроча-

стиц разного сорта или же одного сорта, но находящихся в разных агрегатных состояниях [6]. Тогда на границе соприкосновения микрочастиц возникает контактная разность потенциалов, приводящая к перетеканию заряда через границу раздела. Такой характер зарядки имеет место на высотах с температурой ниже  $0^{\circ}\text{C}$  и выше  $-20^{\circ}\text{C}$ , где сосуществуют твердое и жидкое состояния воды. Тем не менее из этого механизма зарядки микрочастиц не следует дальнейшего разделение заряда, поскольку положительно и отрицательно заряженные частицы падают примерно с одинаковой скоростью. Он работает при зарядке макроскопического тела в атмосфере, в частности самолета.

Другой механизм зарядки имеет место, если микрочастица находится в плазме [7, 8]. Тогда положительные и отрицательные ионы, сталкиваясь с поверхностью частицы, отдают ей свой заряд. Равновесный заряд микрочастицы ограничивает ток ионов с более высокой подвижностью, так что токи положительных и отрицательных ионов на частицу сравниваются. В результате электрическое равновесие в атмосферной плазме, содержащей микрочастицы воды, связано с процессами образования ионов под действием космических лучей и их последующим прилипанием к микрокаплям воды. В этом случае плотность атмосферных ионов ниже, чем в ясной атмосфере, а микрокапли воды, образующие облака, падают вниз, создавая электрическое поле. При этом заряд микрокапли зависит от типа положительных и отрицательных ионов в данной области атмосферы. Поскольку сорта ионов в большой степени зависят от присутствия химически активных примесей в этой области атмосферы, микрокапли могут быть заряжены как положительно, так и отрицательно. Однако в соответствии с отрицательным зарядом Земли отрицательный заряд микрокапель доминирует.

Объектом анализа данной статьи является конденсированная вода в атмосфере, главным образом микрокапли воды, которые образуют кучевые облака. Одновременное участие процессов разного типа усложняет общую схему процесса. Генерация микрокапель воды происходит при циркуляции воды в атмосфере, в результате которой водяной пар, образованный при испарении воды с поверхности Земли, конденсируется на определенной высоте над поверхностью Земли и далее возвращается на поверхность Земли в основном в виде дождя. Такое описание циркуляции воды в атмосфере [9] подразумевает, что указанные процессы протекают более или менее равномерно над поверхностью Земли. Однако образование конденсированной фазы в атмосфере возможно только в пересыщенном паре. В то же время в стандартной атмосфере [10], т.е. в атмосфере с параметрами, осредненными по времени и по поверхности Земли, влажность атмо-

сферного воздуха на любой высоте не достигает 100% и убывает с увеличением высоты над уровнем моря. Это означает, что конденсация воды в атмосфере может происходить только при неравновесных условиях, когда струи влажного воздуха из приповерхностной области смешиваются с холодными слоями воздуха. Отсюда следует также, что конденсированная вода составляет малую часть атмосферной воды.

Таким образом, можно сформулировать следующую схему процессов. Образование ионов в атмосфере происходит под действием космических лучей, создающих атмосферную плазму. Наряду с этим испарение воды с поверхности Земли создает поток молекул воды, инжектируемых в атмосферу. Последующая конденсация воды в атмосфере является одним из процессов переноса энергии от Земли в атмосферу. Конденсация молекул с образованием микрокапель воды происходит одновременно с их зарядкой в результате прилипания ионов. Электрический ток, создаваемый при падении заряженных микрокапель, ведет к зарядке Земли. При рассмотрении данной схемы атмосферного электричества имеется в виду стандартная атмосфера. Целью проводимого анализа является получение численных оценок для параметров, определяющих атмосферное электричество.

Также при анализе учитывается инфракрасное излучение находящихся в атмосфере микрокапель воды. Одновременный анализ электрических [11] и излучательных процессов [12] с участием атмосферной воды дает более детальную картину поведения микрокапель воды в атмосфере, а также позволяет оценить количество конденсированной в ней воды.

## 1. ТРОПОСФЕРА КАК СРЕДА СУЩЕСТВОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ВОДЫ

**1.1. Общие свойства атмосферы.** При исследовании электрических процессов в атмосфере в первую очередь рассмотрим свойства самой атмосферы как среды, в которой протекают эти процессы. Для понимания рассматриваемых процессов удобно осреднить параметры атмосферы по поверхности земного шара, т.е. считать все параметры атмосферы зависящими только от высоты над поверхностью Земли. Это отвечает модели стандартной атмосферы [10], которая используется для описания глобальных свойств атмосферы и протекающих в ней процессов. В частности, глобальная температура является температурой поверхности Земли, осредненной по времени и географическим координатам. При этом основное внимание следует сосредоточить на атмосферной воде как главной компоненте атмосферы, определяющей ее электрические и излучатель-

ные свойства. Ставя своей целью анализ этих процессов и явлений в атмосфере, сначала нужно представить некоторые параметры атмосферы, на основе которых можно исследовать данные процессы. С использованием современного понимания физики атмосферы, изложенного в монографиях [13–28], выделяем свойства и параметры, связанные с атмосферной водой или влияющие на ее поведение в атмосфере.

Атмосфера Земли представляет собой слой воздуха над ее поверхностью, причем толщина этого слоя (~10 км) мала по сравнению с радиусом Земли (6400 км). Поэтому такой слой воздуха можно считать плоским, а его параметры в каждой географической точке зависящими только от высоты  $h$  над поверхностью Земли. Более того, в большинстве оценок используется модель стандартной атмосферы [10]. В рамках этой модели параметры атмосферы осреднены по географическим координатам и времени и поэтому зависят только от высоты над поверхностью Земли. В частности, температура поверхности Земли, или глобальная температура, принимается равной 288 К.

С увеличением высоты температура атмосферы падает в соответствии с адиабатическим законом [29–31]. Снижение температуры с высотой прекращается в стратосфере из-за поглощения солнечного ультрафиолетового излучения стратосферным озоном. В результате этого процесса молекула озона распадается на молекулу и атом кислорода, а приобретаемая ими энергия, как и энергия, выделяемая при последующем прилипании атома кислорода к молекулам кислорода и озона, остается в стратосфере. В результате температура стратосферы растет с высотой, а если двигаться вверх, начиная с поверхности Земли, температура Земли сначала падает, достигая минимума вблизи границы стратосферы, и далее увеличивается за счет процессов с участием озона. Область минимальной температуры называется тропопаузой, которая разделяет тропосферу и стратосферу. Температура тропопаузы для модели стандартной атмосферы [10] составляет 217 К, а сама тропопауза находится в диапазоне высот над уровнем океана примерно от 11 до 20 км. Объемом анализа является тропосфера, где градиент температуры равен (в К/км)

$$\frac{dT}{dh} = -6.5. \quad (1)$$

При рассмотрении атмосферного воздуха как единой компоненты можно отметить, что молекулы азота и кислорода объединяются и представляются как молекулы воздуха со средним молекулярным весом  $m = 29$  в единицах атомных масс. Основываясь на модели стандартной атмосферы, удобно аппроксимировать зависимость

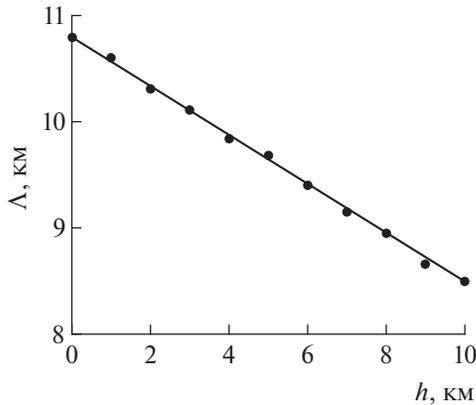


Рис. 1. Эффективная толщина атмосферы  $\Lambda$ , определяемая по формуле (2).

плотности молекул воздуха  $N(h)$  от высоты над уровнем моря как

$$N(h) = N_0 \exp\left(-\frac{h}{\Lambda}\right), \quad (2)$$

где  $N_0$  — плотность молекул воздуха у поверхности Земли. На рис. 1 представлена зависимость от высоты над уровнем океана для эффективной толщины атмосферы  $\Lambda$ , которая в случае неподвижного воздуха в соответствии с термодинамическим распределением согласно формуле Больцмана дается выражением

$$\Lambda = \frac{T}{F} = \frac{T}{mg} = 8.4, \quad (3)$$

где  $T$  — температура воздуха, выраженная в энергетических единицах;  $F$  — сила, действующая на отдельную молекулу;  $g$  — ускорение свободного падения в гравитационном поле Земли. Однако в силу конвективного движения воздуха приведенное значение эффективной толщины атмосферы отличается от величины в неподвижном воздухе. На рис. 1 дается зависимость этой величины от высоты  $\Lambda(h)$  в соответствии с моделью стандартной атмосферы [10], т.е. в результате осреднения измеренных значений. В частности, у поверхности Земли из обработки данных рис. 1 получаем  $\Lambda(0) = (10.4 \pm 0.4)$  км.

Учитывая конвективный характер движения воздуха, рассмотрим пространственное распределение в атмосфере примесных молекул или частиц, которые введены в атмосферный воздух и находятся в равновесии с ним. Очевидно, для них справедливо распределение молекул (2), если они захватываются вихрями воздуха и перемешиваются с ним. Проанализируем движение отдельной молекулы или частицы при этих условиях. На больших масштабах по сравнению с размером наибольших вихрей  $L$  это движение складывается

из диффузионного, связанного с вихревым характером перемещения воздуха при конвекции, а также дрейфового движения в сторону Земли под действием ее гравитационного поля. Данный характер перемещения при конвективном движении воздуха имеет место, если рассматриваемые расстояния перемещения  $z$  значительно превышают размеры вихря  $z \gg 1$  м, который, в свою очередь, значительно превышает длину свободного пробега молекул в воздухе  $\lambda \sim 0.1$  мкм. Это выполняется для стандартной атмосферы. В частности, коэффициент диффузии молекул азота и кислорода в неподвижном воздухе при нормальных условиях равен  $D_g \approx 0.18$  см<sup>2</sup>/с [32, 33], тогда как коэффициент диффузии для конвекционного перемещения воздуха составляет [11, 34]  $D_L \approx 5 \times 10^4$  см<sup>2</sup>/с.

Ориентируясь на стандартную атмосферу вблизи поверхности Земли, имеем для параметра рассматриваемого равновесия  $L \approx 1$  м. Для неподвижного воздуха при атмосферном давлении соответствующий параметр равен  $\lambda \approx 1 \times 10^{-3}$  см. При этом для молекул воздуха, а также молекул примеси или частиц, захваченных вихрями, в среднем имеет место равновесие между диффузионным и дрейфовым вертикальными потоками, т.е.

$$D_L \nabla N = w_L N, \quad (4)$$

где  $w_L$  — дрейфовая скорость молекул под действием гравитационного поля Земли,  $N$  — плотность молекул в соответствии с формулой (2), которая дает

$$w_L \approx \frac{D_L}{\Lambda}. \quad (5)$$

Вблизи поверхности Земли тогда получаем  $w_L \approx 0.05$  см/с.

Для неподвижного воздуха параметры дрейфа и диффузии молекул связаны соотношением Эйнштейна [35–37], так что скорость дрейфа  $w_g$  под действием гравитационного поля Земли равна

$$w_g = \frac{Dm g}{T}. \quad (6)$$

С учетом приведенного выше значения для коэффициента диффузии молекул воздуха в случае неподвижного воздуха при атмосферном давлении имеем  $w_g \approx 2 \times 10^{-7}$  см/с, что подтверждает конвективный характер переноса воздуха вблизи поверхности Земли, который доминирует при условии

$$w_L \gg w_g. \quad (7)$$

Используем проведенные оценки для анализа поведения водяной капли микронного размера в атмосферном воздухе. Поскольку радиус такой частицы  $r$  значительно превышает длину свободного пробега молекул воздуха, в процессе движе-

ния в воздухе водяная капля одновременно взаимодействует со многими молекулами и торможение капли определяется вязкостью воздуха как его коллективным параметром. Скорость падения капли под действием гравитационного поля Земли  $w_g$  следует из равенства силы тяжести и силы трения, действующей на каплю в процессе ее движения. Используя силу, действующую на частицу, в соответствии с формулой Стокса получаем для скорости падения частицы [38]

$$w_g = \frac{2\rho g r^2}{9\eta}, \quad (8)$$

где  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$  – плотность воды,  $\eta = 1.8 \times 10^{-4} \text{ г/(см с)}$  – вязкость атмосферного воздуха. Отсюда находим для удельной скорости падения капли  $w_g/r^2 = 1.2 \times 10^6 \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Приравнявая скорость дрейфа капли за счет конвективного движения воздуха к скорости капли, не захваченной вихрями  $w_L = w_g$ , имеем  $r \approx 1 \text{ мкм}$ . Следовательно, критерий (7) в рассматриваемом случае водяной капли имеет вид  $r \ll 1 \text{ мкм}$ . Считая, что конвективный перенос и дрейф за счет гравитационного падения реализуются независимо, для распределения капель по высоте вместо формулы (2) можно записать

$$N(h) = N_0 \exp\left(-\frac{h-h_0}{\lambda_a}\right), \quad \lambda_a = \frac{\Lambda}{1+w_g/w_L}. \quad (9)$$

Если рассматривать высоту  $h_0$  как высоту образования капель данного размера, то в случае  $w_g \gg w_L$  отсюда следует, что капли, образуемые на данной высоте, далее падают вниз. Соответственно, вблизи поверхности Земли равновесное распределение капель воды по высоте (9) в атмосферном воздухе может быть представлено в виде

$$N(h) = N(h_0) \exp\left[-\frac{(h-h_0)r^2}{\Lambda(r^2+r_0^2)}\right], \quad (10)$$

где  $r_0 \approx 1 \text{ мкм}$ .

**1.2. Оптически активные компоненты атмосферы.** Атмосферный воздух состоит в основном из молекул азота и кислорода, а также атомов аргона, которые прозрачны в инфракрасной области спектра. Парниковый эффект в атмосфере Земли определяется излучательными процессами с участием так называемых парниковых компонент атмосферы, главными из которых являются атмосферный водяной пар, содержащий молекулы воды, молекулы углекислого газа, а также облака, состоящие из микрокапель воды.

Масса атмосферной воды составляет  $1.3 \times 10^{19} \text{ г}$  и мала по сравнению с массой поверхностной воды, равной  $1.4 \times 10^{24} \text{ г}$  [39, 40]. Для сравнения,

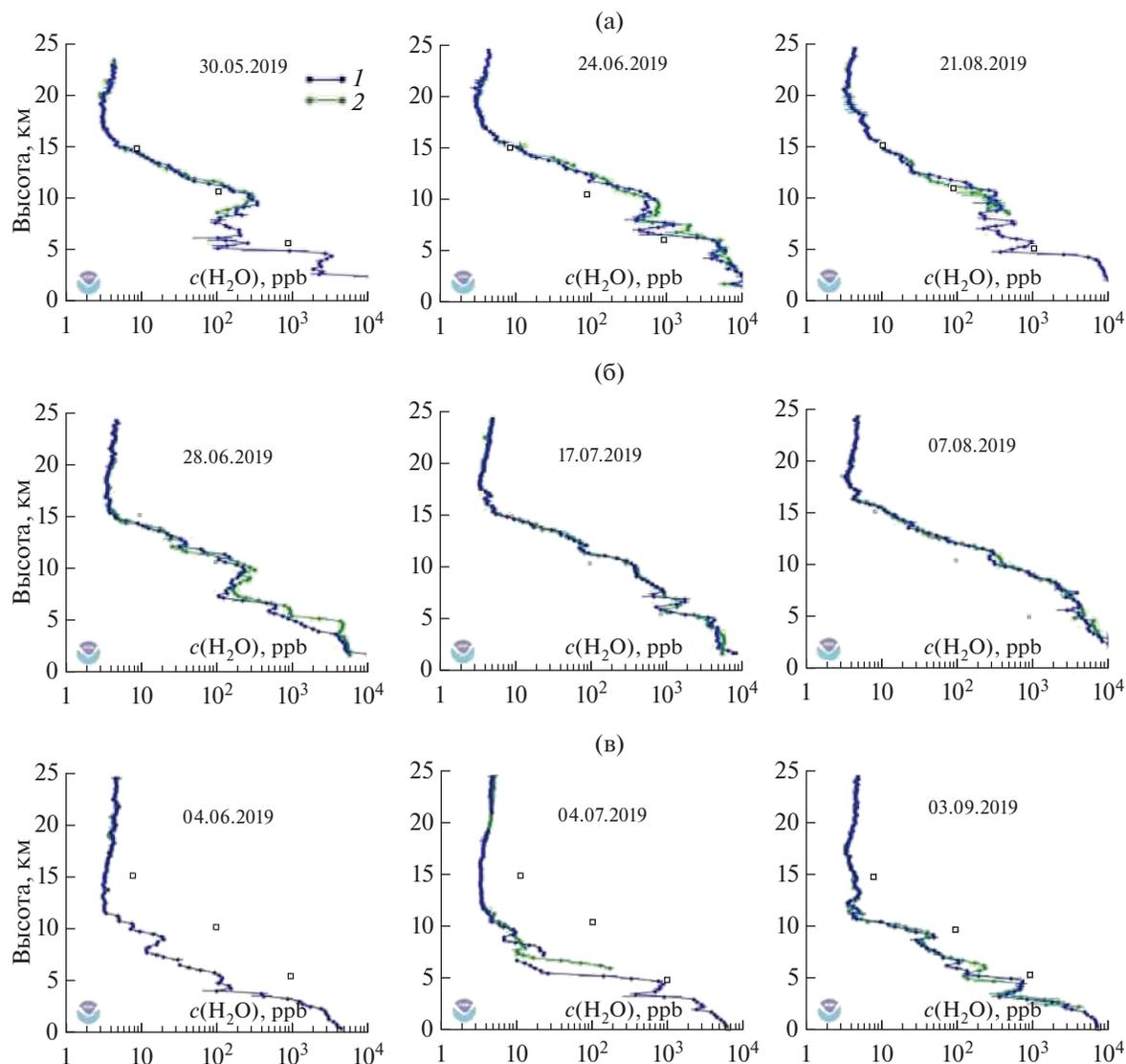
полная масса сухого воздуха равна примерно  $5.1 \times 10^{21} \text{ г}$ . Если атмосферную воду перевести в жидкое состояние и равномерно распределить по поверхности Земли, высота слоя жидкой воды составит 2.5 см [41]. Далее суммарная скорость выпадения осадков на поверхность Земли в виде дождя и снега равна  $3.9 \times 10^{20} \text{ г/год}$  [42, 43]. Из сравнения перечисленных величин следует, что среднее время нахождения молекул воды в атмосфере составляет примерно 9 сут [43]. При этом вода распределена в атмосфере крайне неоднородно и ее содержание в атмосфере может существенно различаться как для разных географических точек поверхности Земли, так и для определенной географической точки, но в разное время (рис. 2 [44]).

Нахождение водяного пара в атмосфере связано с его циркуляцией [9], которая включает процесс испарения воды с поверхности Земли и распространение испаренной воды в виде свободных молекул по всей атмосфере в результате конвекции влажного воздуха. Достигая определенных высот, струи теплого влажного воздуха перемешиваются с холодным, так что температура смеси понижается, и водяной пар становится пересыщенным. В результате избыток водяного пара превращается в капли, которые далее растут, а их число уменьшается. В конечном итоге они достигают достаточно больших размеров, что заставляет их двигаться к поверхности Земли. Впоследствии они выпадают в виде осадков, главным образом, в виде дождя.

Циркуляция воды в атмосфере приводит к более резкому уменьшению плотности молекул воды  $N(\text{H}_2\text{O})$  с высотой над поверхностью Земли  $h$ , чем в случае плотности молекул воздуха. В рамках модели стандартной атмосферы высотная зависимость для плотности молекул воды представляется в виде

$$N(\text{H}_2\text{O}) = N_0 \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right), \quad (11)$$

где  $\lambda = 2 \text{ км}$  [27]. Конечно, локальная плотность молекул воды атмосферы меняется со временем и координатой нерегулярным образом, но для качественных оценок удобно использовать формулу (11) со средней плотностью молекул воды у поверхности Земли  $N_0 = 4.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Поскольку эффективная высота падения плотности молекул воздуха и воды разная, различаются также средняя концентрация молекул воды у поверхности Земли, которая равна примерно 1.7%, и осредненная по атмосфере плотность молекул воды, которая составляет 0.3%. Средний поток испаряемых молекул с поверхности Земли  $j(\text{H}_2\text{O})$  определяется диффузионным характером движения молекул атмосферного воздуха, которые захватывают молекулы воды. Этот поток рассчитывается по соотношению



**Рис. 2.** Концентрация молекул воды в атмосфере, полученная в результате баллонных измерений в районе Хило (Гавайи) (а), Боулдере (Колорадо, США) (б) и Лаудере (Новая Зеландия) (в), которая фиксируется при подъеме (1) и спуске (2) воздушного шара в указанные дни [44]; открытые квадраты – расчет по формуле (10).

$$j(\text{H}_2\text{O}) = -D_L \frac{dN(\text{H}_2\text{O})}{dh} = \frac{M}{mS\tau},$$

где  $N(\text{H}_2\text{O})$  – плотность молекул воды;  $D_L$  – конвективный коэффициент диффузии для молекул воздуха,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $M$  – полная масса воды в атмосфере;  $m$  – масса отдельной молекулы воды;  $S$  – площадь поверхности Земли;  $\tau$  – среднее время нахождения молекулы воды в атмосфере. На основе вышеприведенных значений параметров, относящихся к молекулам воды, из данной формулы получаем  $j(\text{H}_2\text{O}) = 1.1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $D_L = 5 \times 10^4$ .

В удобном методе для определения зависимости концентрации водяного пара от высоты используются так называемые баллонные измере-

ния [45, 46], когда воздушный шар с соответствующей аппаратурой поднимается до стратосферы и затем спускается вниз, так что в процессе его подъема и спуска измеряется концентрация молекул воды на каждой высоте. При этом плотность молекул воды в атмосфере определяется на основании комбинационного рассеяния с двойной частотой, относящейся к колебательному возбуждению молекулы. Баллонный метод имеет преимущество перед подобными самолетными измерениями, поскольку позволяет более или менее равномерно пройти всю область высот атмосферы. Некоторые результаты таких измерений представлены на рис. 2.

Также на рис. 2 приводится осредненная концентрация молекул воды как функция высоты ат-

мосферы в соответствии с формулой (11). Как видно, эта формула может быть использована для соответствующих оценок с учетом, что локальная плотность атмосферных молекул воды может отличаться от средней в несколько раз. Горизонтальные прямые для рассматриваемой зависимости измеренной концентрации молекул воды от высоты атмосферы свидетельствует о конденсации воды на этих высотах, что приводит к резкому уменьшению их концентрации. В результате проведенного анализа получаем, что концентрация молекул воды в атмосфере убывает с ростом высоты над поверхностью Земли резче, чем в случае молекул воздуха, причем формула (11) для плотности молекул воды как функции высоты является хотя и грубой, но надежной для соответствующих оценок.

Другой оптически активной компонентой атмосферы в инфракрасной области спектра является углекислый газ. При анализе содержания углекислого газа в атмосфере будем опираться на измерения, проводимые в обсерватории Мауна Лоа (Гавайи). Эта обсерватория находится в относительно чистой части земной поверхности ( $19^{\circ}32' N$ ,  $155^{\circ}35' W$ ) на высоте 3400 м над уровнем моря и на относительно большом расстоянии от областей поглощения и выделения углекислого газа. Время жизни молекулы углекислого газа в атмосфере составляет 4–5 лет. За это время углекислый газ хорошо перемешивается с воздухом. Измерительная техника находится в четырех башнях высотой 7 м и в одной башне высотой 27 м. На основе данной техники проводится непрерывный мониторинг содержания углекислого газа в атмосфере, начиная с основания обсерватории в марте 1958 г.

На рис. 3 представлена концентрация углекислого газа в атмосферном воздухе, включая сезонные изменения этой величины в последние годы [47, 48]. Единицей измерения концентрации молекул в атмосфере является 1 ppm, что составляет одну молекулу углекислого газа на миллион молекул воздуха. Современная концентрация молекул углекислого газа в атмосфере – примерно 0.04%. За прошедшие 60 лет со времени образования обсерватории Мауна Лоа концентрация молекул углекислого газа в атмосферном воздухе увеличилась на 30%. Анализ методов измерения этой величины и полученных результатов выполнен в работах [49–55]. Поскольку обсерватория Мауна Лоа наилучшим образом приспособлена для мониторинга атмосферного углекислого газа, для краткости другие измерения подобного типа здесь не рассмотрены. Согласно проведенным измерениям со временем увеличивается не только концентрация углекислого газа в атмосфере, но и скорость ее изменения. Тем не менее, если предположить, что далее накопление углекислого газа в атмосфере будет происходить теми же тем-

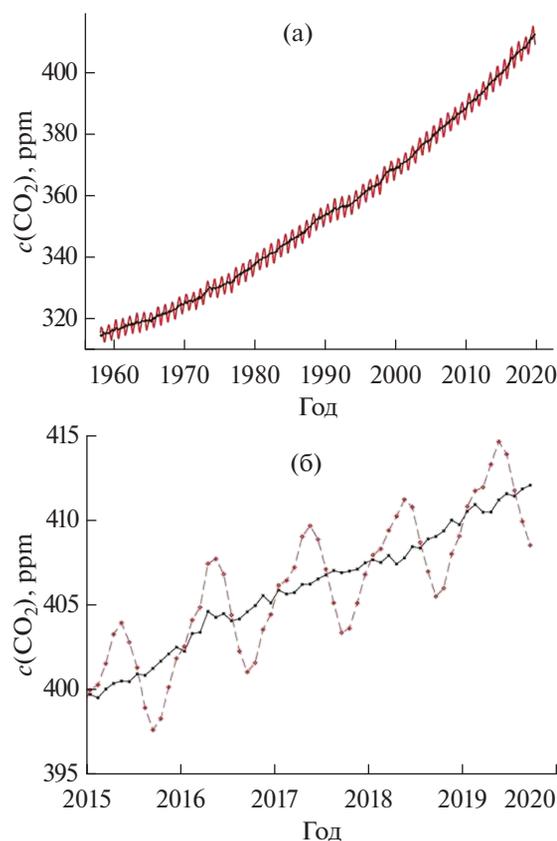


Рис. 3. Эволюция концентрации углекислого газа в атмосфере (а) и сезонное изменение концентрации в последние годы (б) согласно мониторингу содержания атмосферного углекислого газа в обсерватории Мауна Лоа (Гавайи) [47, 48].

пами, как и сейчас, время удвоения концентрации углекислого газа в атмосфере составит примерно 120 лет.

Еще одна парниковая компонента атмосферы – конденсированная вода существует в атмосфере в основном в виде микрокапель, которые образуют облака. Микрокапли воды, находящиеся в атмосфере Земли, являются объектом исследования в данной работе. Согласно модели стандартной атмосферы, средняя влажность атмосферы у поверхности Земли составляет примерно 80% и уменьшается по мере увеличения высоты. При этом время установления равновесия между каплями воды и водяным паром, состоящим из свободных молекул, для характерных размеров капель в облаках – менее 1 с, и поэтому капли воды образуются только в пересыщенном паре. По этой причине образование капель воды и, соответственно, состоящих из них облаков, возможно только при неравновесных условиях и не происходит в неподвижном воздухе. Оно имеет место при перемешивании струй влажного воздуха, формируемых у поверхности Земли, и холодного возду-

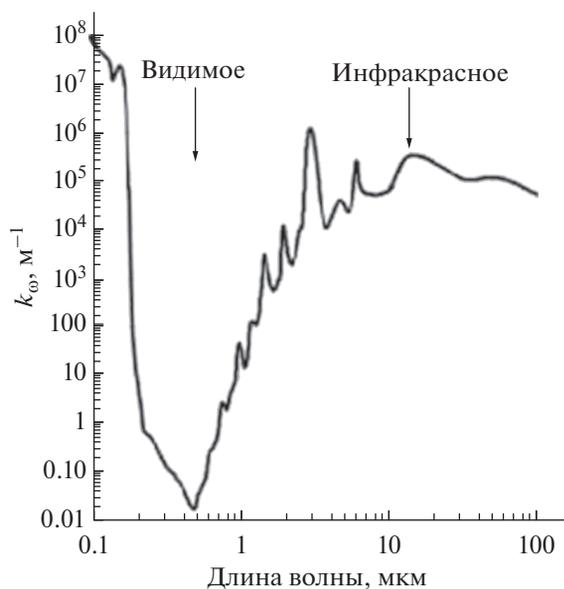


Рис. 4. Коэффициент поглощения жидкой воды при нормальном падении фотонов [56, 57], крест — измерение [58] для перисто-кучевого облака.

ха, находящегося на некоторых высотах. Эти струи возникают у поверхности Земли и поднимаются вверх как под действием вертикальных ветров в силу местного ландшафта, так и за счет неоднородного тепловыделения в рассматриваемой области.

Отсюда следует, что в неподвижном воздухе микрокапли воды не образуются, т.е. процесс их образования и эволюции определяется кинетикой микрокапель. Характерный размер капель составляет микрометры, как это следует из измерений параметров облаков. В соответствии с циркуляцией атмосферной воды рассматривается эволюция отдельной микрокапли таким образом, что она образуется в определенный момент времени и растет, пока не достигает миллиметровых размеров и не падает на поверхность Земли в виде дождя. Согласно законам статистической физики, характерный размер капли в облаках означает, что наибольшую часть времени эволюции от ее образования до падения на поверхность Земли занимают процессы, когда размер капли составляет микрометры.

Микрокапли воды, образующие облака, являются одной из парниковых компонент атмосферы. Рис. 4 демонстрирует зависимость коэффициента поглощения для жидкой воды от длины волны. Его обратная величина представляет собой длину пробега фотона относительно поглощения или глубину проникновения внутрь жидкой воды для фотонов указанной частоты. Как видно, глубина проникновения фотонов в видимой области спектра составляет примерно 3 мкм

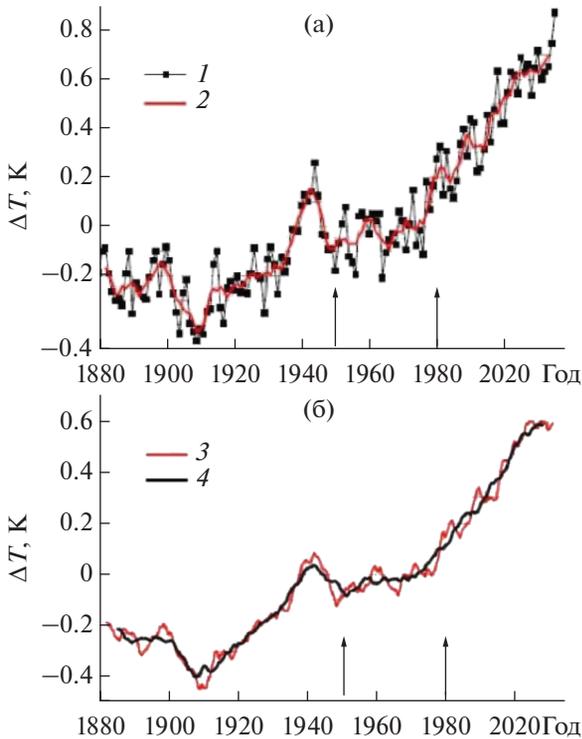
для инфракрасного фотона, тогда как глубина проникновения видимого фотона в видимой области спектра равна примерно 50 см. Отсюда следует эффект, отмеченный в работах [59, 60]. Согласно этому эффекту, микрокапли воды, которые являются эффективными излучателями атмосферы в инфракрасной области спектра, невидимы для человека. Поэтому облака становятся видимыми только после того, как составляющие их микрокапли поглотят молекулы соли (в частности, NaCl) или пыли, которые ответственны за поглощение в видимой области спектра. Может возникнуть такая ситуация, что облака существуют и создают тепловое излучение, но для глаза они прозрачны.

**1.3. Эволюция глобальной температуры.** Глобальная температура характеризует тепловое состояние поверхности Земли, так что ее изменение во времени описывает эволюцию теплового состояния планеты. Недостаток глобальной температуры как параметра теплового состояния планеты связан с большими флуктуациями этой величины, которые составляют градусы. Действительно, температуры поверхности Земли в разных точках поверхности, как и в заданной географической точке зимой и летом, различаются на десятки градусов, так что флуктуации глобальной температуры, определенной вышеуказанным способом, составляют градусы. В рамках программы NASA разработан метод определения изменения глобальной температуры  $\Delta T$  [61] путем сравнения разности температур для данной точки на поверхности Земли в разные годы, но в одинаковое время суток и сезона. Последующее осреднение этой величины по географической координате и времени позволяет проследить за эволюцией глобальной температуры с флуктуациями порядка 0.1–0.2 К.

Рис. 5 показывает изменение глобальной температуры [61]. Использована информация за последние 150 лет, в течение которых выполняются измерения температуры в разных точках земного шара [62–65]. При этом использовались данные более шести тысяч метеостанций, которые существовали в конце 19-го в. К настоящему времени их число уменьшилось примерно втрое, но добавилась гораздо более содержательная информация со спутников. Как видно, глобальная температура изменялась немонотонно в течение рассматриваемого периода, причем это изменение было относительно невелико на первой стадии этого периода, тогда как, начиная с 1980-х гг., наблюдается заметное потепление со скоростью (в К/год)

$$\frac{d\Delta T}{dt} = (18 \pm 3) \times 10^{-3}, \quad (12)$$

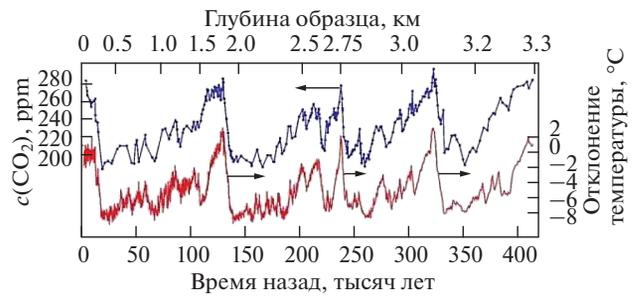
как это следует из обработки представленных данных.



**Рис. 5.** Эволюция глобальной температуры с осреднением в течение одного года (1) и пяти (2) лет (а), а также в течение пяти (3) и пятнадцати (4) лет [65] (б); стрелки указывают временной период с 1951 по 1980 гг., в течение которого глобальная температура считается неизменной и который может быть использован как начало отсчета.

Определенное понимание характера эволюции температуры Земли следует из изотопного анализа отложений, которые в виде шурфов извлекаются из недр Земли. Не останавливаясь на подробностях этого метода, который превратился в отдельное направление науки – геопалентологию и позволяет определить локальную температуру в определенное время, приведем только один пример, связанный с изменением локальной температуры Антарктиды в прошлом. В этом случае локальная температура в прошлом и ее эволюция определяются из анализа пузырьков воздуха, находящихся в отложениях льда, которые извлечены в районе метеостанции “Восток” [66–68]. Наряду с температурой, которая связана с концентрацией изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в молекулах кислорода, измеряется также концентрация атмосферного углекислого газа в пузырьках.

Температура Земли в прошлом характеризуется резкими колебаниями с амплитудой (рис. 6), превышающей на порядок ее изменения в последнее время (рис. 5). На второй стадии рассматриваемого периода времени наблюдались ледниковые периоды, составляющие порядка сотни тысяч лет. С другой стороны, концентрации молекул



**Рис. 6.** Эволюция температуры Земли в прошлом в районе нахождения станции “Восток” (Антарктида), а также концентрация углекислого газа, полученная [67, 68] из анализа пузырьков внутри кусков льда, которые извлечены с определенной глубины.

атмосферного углекислого газа в прошлом (рис. 5) были в 1.5–2 раза ниже, чем в настоящее время.

Рассмотрим концентрацию углекислого газа как параметр, который характеризует состояние Земли и ее атмосферы как целого. Можно предположить наличие корреляции между концентрацией углекислого газа  $c(\text{CO}_2)$  и глобальной температурой (рис. 6). Удобно ввести равновесную чувствительность климата  $ECS$  [69] как изменение глобальной температуры  $\Delta T$  при удвоении концентрации атмосферного углекислого газа, измеряемую в кельвинах. Тогда на основе изложенных выше результатов NASA по мониторингу концентрации атмосферного углекислого газа и глобальной температуры за последние примерно сорок лет получаем [27]

$$ECS \equiv \ln 2 \frac{d\Delta T}{d \ln c(\text{CO}_2)} = (2.1 \pm 0.4). \quad (13)$$

Для простоты используются средние, глобальные параметры поверхности Земли. Однако локальные изменения этих параметров со временем зависят от географического положения рассматриваемой области. В частности, изменение локальной температуры происходит неравномерно по земному шару. Подтверждением этому являются данные таблицы, где дается среднее изменение температуры поверхности земного шара в мае 2018 и 2019 гг. по отношению к ее среднему значению за большой период времени отдельно для суши и океана, а также в Северном и Южном полушариях. Наибольшие изменения относятся к суше Северного полушария, где сосредоточен основной индустриальный потенциал. Тем не менее эти изменения нельзя прямо связать с выделением энергии в результате хозяйственной деятельности человека, поскольку это энерговыделение слишком мало.

**Таблица 1.** Выраженное в °C изменение глобальной температуры Земли, где в качестве нуля берется средняя температура за 20-й в. [70, 71]

	Земля май 2018	Северное полушарие, май 2018	Южное полушарие, май 2018	Земля май 2019	Северное полушарие, май 2019	Южное полушарие, май 2019
Суша	1.21	1.27	1.06	1.16	1.25	1.13
Океаны	0.60	0.60	0.54	0.73	0.81	0.69
Суша + океаны	0.77	0.91	0.62	0.85	0.93	0.77

## 2. ЭНЕРГЕТИКА АТМОСФЕРЫ

**2.1. Энергетический баланс Земли и ее атмосферы.** Центральное место в энергетике атмосферы занимает энергетический баланс Земли и ее атмосферы. Он представлен на рис. 7 и позволяет проанализировать характер процессов, устанавливающих важные свойства атмосферы. Чтобы упростить этот анализ, удобно в качестве единицы измерения использовать потоки энергии  $P/S$  вместо суммарной мощности  $P$  процесса, выражая их в единицах Вт/м<sup>2</sup>. Здесь  $S = 5.1 \times 10^{14}$  м<sup>2</sup> – площадь поверхности Земли. Данные рис. 7 [72] являются осредненными значениями параметров, полученных разными авторами, а также из анализа этих процессов. Энергетические процессы в атмосфере и на поверхности Земли можно разделить на три группы. К первой группе относятся процессы поглощения и отражения солнечного излучения атмосферой и поверхностью Земли. Солнечное излучение является источником, запускающим рассматриваемые энергетические процессы. Вторая группа включает в себя поглощение и эмиссию теплового излучения атмосферы и поверхности Земли. Это излучение соответствует инфракрасной области спектра. К третьей группе

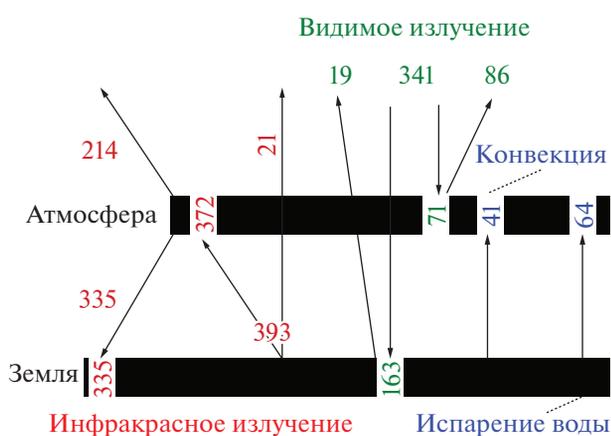
относятся процессы переноса тепла от поверхности Земли в атмосферу, которые включают в себя перенос тепла в результате конвективного движения атмосферного воздуха, а также за счет конденсации воды в атмосфере.

Поскольку полная мощность всех используемых человеком установок не превышает  $2 \times 10^{13}$  Вт, что на четыре порядка ниже мощности солнечного излучения, проникающего в атмосферу Земли, деятельность человека не может прямым образом повлиять на энергетику Земли и атмосферы. Поэтому можно уверенно исключить промышленную и сельскохозяйственную деятельность человека из энергетического баланса Земли. Тепловое излучение играет важную роль в энергетическом балансе Земли и атмосферы (рис. 7). Анализируя эмиссию инфракрасного или теплового излучения Землей и ее атмосферой, предположим, что поверхность Земли излучает как абсолютно черное тело. В соответствии с формулой Стефана–Больцмана поток энергии  $I$  для испускаемого излучения с поверхности абсолютно черного тела температуры  $T$  составляет

$$I = \sigma T^4, \quad (14)$$

где  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$  Вт/м<sup>2</sup> К<sup>4</sup> – постоянная Стефана–Больцмана. Если использовать данную формулу для излучения с поверхности Земли, найдем, что поток излучения, приведенный на рис. 7, соответствует температуре излучаемой поверхности  $T = 287$  К. Это значение мало отличается от глобальной температуры  $T = 288$  К в рамках модели стандартной атмосферы. Отсюда следует, что модель абсолютно черного тела хорошо описывает излучение поверхности Земли в инфракрасной области спектра.

На основе рис. 7 проанализируем характер теплового излучения атмосферы, который происходит в инфракрасной области спектра. Потоки излучения в направлении к поверхности Земли и наружу разделены, что свидетельствует о большой эффективной оптической толщине атмосферы в этой области спектра и позволяет рассматривать отдельно потоки излучения к Земле и в окружающее пространство. Чтобы оценить характер теплового излучения атмосферы, сначала возьмем за основу модель излучающей атмосферы с



**Рис. 7.** Потоки энергии, которые получает и отдает Земля как целое, а также ее атмосфера как целое; единица измерения средних потоков энергии – Вт/м<sup>2</sup>; поглощаемые потоки энергии указаны в соответствующих прямоугольниках, расходуемые мощности потока энергии – вблизи стрелок [72].

независящим от частоты коэффициентом поглощения [73]. Тогда атмосфера излучает как абсолютно черное тело для слоев воздуха, ответственных за эмиссию атмосферы в соответствующем направлении, а температуру этой эффективной области атмосферы можно определить из уравнения Стефана–Больцмана (14).

Учитывая термодинамическое равновесие между излучающими молекулами и окружающим воздухом, отсюда можно найти температуру эффективного слоя атмосферы, создающего тепловое излучение атмосферы как в сторону Земли  $T_{\downarrow}$ , так и в окружающее пространство  $T_{\uparrow}$  [26, 73]. На основе данных рис. 7 находим значения этих температур  $T_{\downarrow} = 276$  К,  $T_{\uparrow} = 244$  К [26, 73]. Согласно модели стандартной атмосферы, слои атмосферы с указанными температурами находятся соответственно на высотах  $h_{\downarrow} = 1.9$  км и  $h_{\uparrow} = 6.8$  км. Эти слои ответственны за тепловое излучение атмосферы в указанную сторону. Несмотря на грубость использованной модели [73], она позволяет убедиться, что области атмосферы, ответственные за энергетическое равновесие атмосферы с поверхностью Земли, а также за равновесие атмосферы с окружающим пространством разделены. Это позволяет рассматривать данные равновесия как независимые.

Поскольку области атмосферы, ответственные за эмиссию энергии в сторону Земли и в окружающее пространство, характеризуются разными температурами, имеет место перенос энергии между этими областями как за счет излучения, так и в результате теплопроводности атмосферного воздуха. Эффективная длина свободного пробега тепловых фотонов мала по сравнению с толщиной атмосферы (рис. 7), так что через атмосферу и облака проходит примерно 5% потока излучения, испускаемого поверхностью Земли. Тепловой перенос в результате конвекции атмосферного воздуха характеризуется коэффициентом теплопроводности  $\kappa_{\text{кон}} \approx 60$  Вт/(см К) [72] по сравнению с коэффициентом теплопроводности  $\kappa_m = 2.51 \times 10^{-4}$  Вт/(см К) [32, 33] для неподвижного атмосферного воздуха при глобальной температуре  $T = 288$  К.

Данный коэффициент теплопроводности соответствует коэффициенту температуропроводности  $\chi \approx 5 \times 10^4$  см<sup>2</sup>/с, на основании которого устанавливается связь между высотой  $h$ , на которую распространяется тепло, и временем  $t$  этого процесса согласно уравнению диффузии

$$\bar{h} = \sqrt{2\chi t}. \quad (15)$$

Отсюда следует, что характерное время переноса тепла между слоями, ответственными за излучение атмосферы в сторону Земли и наружу, составляет

$t \sim 10^7$  с, т.е. месяцы. Такой же порядок величины отвечает равновесию между Землей и атмосферой при изменениях в каждой подсистеме.

Таким образом, на основе энергетического баланса для поверхности Земли и ее атмосферы в первом приближении есть три типа равновесия, а именно между Землей и атмосферой, между атмосферой и окружающим пространством, а также между Землей и атмосферой как целого и окружающим пространством. Эти равновесия устанавливаются за времена порядка месяцев. В следующем приближении имеет место слабое нарушение этих равновесий. Такая физическая ситуация составляет основу для рассмотрения разных процессов в атмосфере.

**2.2. Излучение атмосферы как слабо неоднородного газового слоя.** Одним из элементов энергетического баланса Земли и ее атмосферы является парниковый эффект, который представляет собой тепловое излучение атмосферы в инфракрасной области спектра. Хотя тема данной статьи связана с атмосферным электричеством, кратко рассмотрены излучательные процессы в атмосфере, поскольку в них участвуют те же объекты, что и в атмосферном электричестве. Поэтому информация по одной из этих проблем может быть использована при анализе другой проблемы. Отметим особенности теплового излучения атмосферы. Толщина атмосферы, в которой находится основная масса атмосферного воздуха, составляет порядка 10 км, т.е. малую величину по сравнению с радиусом Земли. Поэтому излучающую атмосферу можно рассматривать как плоский слой воздуха, находящийся над твердой поверхностью. При атмосферном давлении воздуха между его молекулами и полем излучения поддерживается термодинамическое равновесие. Поэтому интенсивность излучения, испускаемого из каждой точки атмосферы, характеризуется температурой этой точки. Само тепловое излучение создается вращательными и колебательно-вращательными излучательными переходами атмосферных молекул воды и углекислого газа, а также в результате эмиссии микрокапель воды.

Основываясь на общих принципах переноса излучения в атмосферном газе [16, 74–79], представим параметры, описывающие этот процесс. Введем коэффициент поглощения газа на данной частоте  $k_{\omega}$ , чтобы обратная величина представляла собой длину свободного пробега фотонов данной частоты  $\omega$ . На основе этого параметра сконструируем оптическую толщину атмосферного слоя  $u_{\omega}$  в соответствии с соотношением

$$u_{\omega} = \int_0^L k_{\omega}(h)dh, \quad (16)$$

где  $L$  – толщина слоя, координата  $h$  направлена перпендикулярно к границе,  $k_\omega$  – коэффициент поглощения в данной точке. Согласно определению оптической толщины атмосферы, вероятность прохождения потока фотонов через слой газа  $g_\omega$  при распространении в перпендикулярном направлении к этому слою составляет

$$g_\omega = \exp(-u_\omega).$$

Если слой поглощающего газа находится над плоской поверхностью, которая излучает изотропно, вероятность прохождения потока излучения на данной частоте через слой газа, или фактор непрозрачности слоя молекулярного газа, дается формулой [80–82]

$$g(u_\omega) = 2 \int_0^1 \cos\theta d\cos\theta \left[ 1 - \exp\left(-\frac{u_\omega}{\cos\theta}\right) \right]. \quad (17)$$

Если оптическая толщина атмосферы  $u_\omega$  для данной частоты мала, атмосфера прозрачна для этих фотонов, а в случае большого значения этого параметра атмосфера непрозрачна. Как следует из энергетического баланса Земли и атмосферы, примерно 5% потока излучения, испускаемого поверхностью Земли, проходит через атмосферу.

При рассматриваемом условии термодинамического равновесия между полем излучения и атмосферным воздухом поток излучения на данной частоте  $J_\omega$ , испускаемый слоем газа с температурой  $T$ , составляет [80–82]

$$J_\omega = I_\omega(T)g(u_\omega), \quad (18)$$

где парциальный поток излучения абсолютно черного тела  $I_\omega(T)$  на данной частоте дается формулой Планка [83]

$$I_\omega(T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2 \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right) - 1 \right]}. \quad (19)$$

Отметим, что проведенный анализ включает в себя закон Кирхгофа [84], согласно которому элементарный излучатель является одновременно и поглотителем. Закон Кирхгофа устанавливает связь между скоростями испускания фотонов и поглощения в виде принципа детального равновесия между процессами излучения и поглощения. Это позволило выше оперировать с параметром поглощения – коэффициентом поглощения  $k_\omega$  при анализе процесса эмиссии фотонов.

Перейдем к анализу реальной атмосферы. Моделируя излучающую атмосферу плоским слоем воздуха с одинаковой температурой газа в нем, представим поток излучения из атмосферы на данной частоте формулой (18) для излучения, создаваемого молекулами атмосферы, которые находятся в атмосферном слое. Однако, используя

модель стандартной атмосферы и моделируя атмосферу слабо неоднородным слоем, т.е. температура в нем меняется слабо, модифицируем формулу (18) для потока излучения за счет эмиссии молекул, представив ее в виде

$$J_\omega = I_\omega(T_\omega)g(u_\omega), \quad (20)$$

где  $T_\omega$  – излучательная температура для данной частоты. В частности, в случае большой оптической плотности атмосферы  $u - \omega \gg 1$  излучательная температура является температурой на высоте  $h_\omega$ , определяемой уравнением [85, 86]

$$u_\omega = \int_0^{h_\omega} k_\omega(h)dh = 2/3, \quad T_\omega = T(h_\omega). \quad (21)$$

Основными парниковыми компонентами атмосферы, т.е. компонентами, создающими излучение атмосферы, являются молекулы воды и углекислого газа, а также микрокапли воды, образующие облака. Они создают примерно 99% потока излучения, создаваемого в атмосфере и направленного на поверхность Земли. Анализ основывается на модели, согласно которой облака характеризуются большой оптической плотностью, сосредоточены в некоторой области высот, начиная с высоты  $h_{cl}$ , и имеют резкую границу. Тогда формула (20) преобразуется к виду [12]

$$J_\omega = I_\omega(T_\omega)g(u_\omega) + I_{cl}(T_{cl})[1 - g(u_\omega)], \quad (22)$$

где температура излучения облаков  $T_{cl}$  соответствует температуре атмосферы на границе облаков  $T_{cl} = T(h_{cl})$ .

В этом приближении температуру облаков можно определить из решения уравнения для потока излучения  $J_\downarrow$ , создаваемого атмосферой и поглощаемого поверхностью Земли:

$$J_\downarrow = \int J_\omega d\omega = 335 \text{ Вт/м}^2. \quad (23)$$

Если бы существовала надежная информация о распределении облаков по высотам с учетом их плотности, можно было бы построить более точную модель. Из-за отсутствия такой информации имеем только один надежный параметр для облаков, который следует из энергетического баланса Земли и ее атмосферы.

Представленная схема определения потока излучения, создаваемого атмосферой, отвечает модели “линия за линией” [74]. Согласно этой модели, имеем дело с парциальными параметрами для каждой частоты, а не с их значениями, осредненными по определенному интервалу частот. Это связано с природой излучательных переходов в молекулярных системах, которые складываются из отдельных колебательно-вращательных или вращательных переходов. Для демонстрации этого на рис. 8 представлен коэффициент поглощения

ния для стандартной приземной атмосферы в небольшой области частот, соответствующей границе полосы поглощения молекул углекислого газа. Коэффициент поглощения в максимумах, соответствующих центрам спектральных линий, превышает коэффициент поглощения в соседнем минимуме, находящемся между соседними спектральными линиями, в 40 раз. Для молекул воды это отношение составляет примерно 500. Таким образом, спектр поглощения атмосферы в инфракрасной области имеет линейную структуру и состоит из большого числа пиков. Реальное число линий, необходимое для расчета параметров излучения атмосферы, примерно 1000. Это сочетается с законами поля излучения, находящегося в равновесии с атомными системами [83, 84, 88].

Теперь рассмотрим особенности алгоритма расчета излучательных параметров атмосферы, используя общие методы молекулярной спектроскопии [83, 88–92]. Наиболее простое выражение для коэффициента поглощения газа за счет данной молекулярной компоненты имеет вид [93]

$$k_{\omega} = N \sum_i S_i a_{\omega-\omega_i}, \quad (24)$$

Здесь  $N$  – плотность молекул данного сорта;  $S_i$  – интенсивность  $i$ -го перехода, который включает скорость рассматриваемого излучательного перехода;  $a_{\omega-\omega_i}$  – функция распределения фотонов по частотам [89]. Для атмосферного воздуха имеет место ударный механизм уширения спектральных линий, для которого функция распределения по частотам для испускаемых или поглощаемых фотонов дается формулой [89–92]

$$a_{\omega} = v_i \left( 2\pi [(\omega - \omega_i)^2 + (v_i/2)^2] \right)^{-1}, \quad (25)$$

где частота  $\omega$ , относится к центру соответствующей спектральной линии,  $v_i$  – ширина спектральной линии.

При атмосферном давлении соседние линии слабо перекрываются, что отвечает критерию

$$\Delta\omega \gg v_i, \quad (26)$$

где  $\Delta\omega$  – разность частот для центров соседних линий. При выполнении этого критерия коэффициент поглощения на данной частоте определяется ограниченным числом переходов. Интенсивность излучательного перехода дается выражением [93]

$$S_i = \frac{\pi^2 c^2}{\omega_i^2} A_i \frac{g_i}{q(T)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{T}\right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\omega_i}{T}\right) \right]. \quad (27)$$

Здесь  $A_i$  – первый коэффициент Эйнштейна для рассматриваемого излучательного перехода,  $g_i$  – статистический вес нижнего состояния перехода,  $\varepsilon_i$  – энергия возбуждения нижнего состояния перехода из основного состояния молекулы,

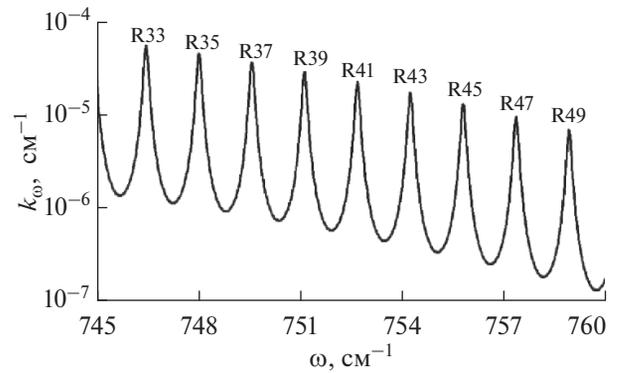


Рис. 8. Коэффициент поглощения находящимися в атмосферном воздухе молекулами  $\text{CO}_2$  вблизи границы зоны поглощения; коэффициент поглощения отвечает колебательному переходу  $01^{\circ}0 \rightarrow 10^{\circ}0$ , цифры – начальное вращательное число молекулы для вращательной  $R$ -ветви [87].

$T$  – температура газа,  $q(T)$  – статистическая сумма для данной молекулы. В частности, в случае линейной молекулы с колебательно-вращательным излучательным переходом имеем

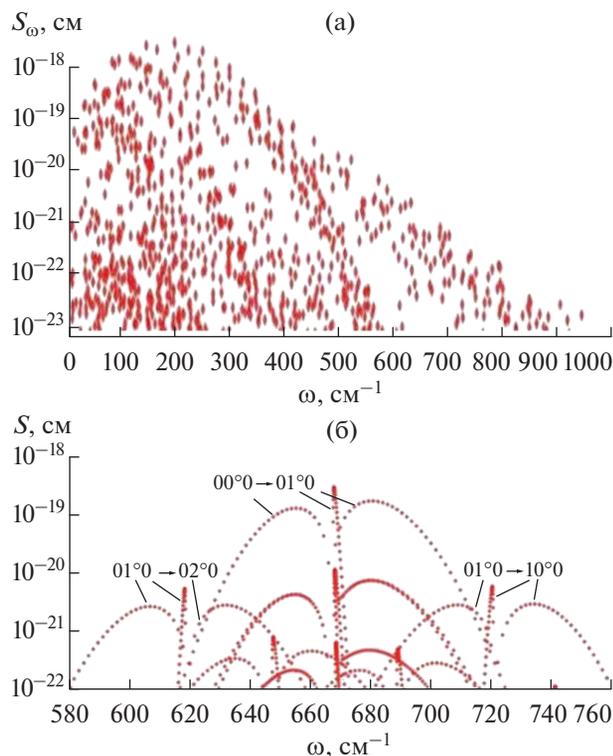
$$g_i = 2j + 1, \quad \varepsilon_i = \varepsilon_v + B_j(j + 1), \quad (28)$$

$$q(T) = \frac{T}{B} \exp(-\varepsilon_v/T),$$

где  $j$  – вращательное квантовое число для нижнего состояния молекулы,  $B$  – вращательная постоянная молекулы,  $\varepsilon_v$  – энергия возбуждения для основного вращательного состояния и данного колебательного состояния  $v$ . Это относится к  $\text{CO}_2$  как к линейной молекуле.

Для определения параметров излучения атмосферы на основании представленной выше схемы необходимо использовать скорости излучательных переходов между состояниями оптически активных молекул, находящихся в атмосферном воздухе. Скорость излучательного перехода между дискретными состояниями молекулы пропорциональна коэффициенту Эйнштейна, который обратно пропорционален излучательному времени жизни верхнего состояния относительно перехода в нижнее состояние, а также выражается через другие спектроскопические параметры. В рассматриваемой схеме эти параметры входят в интенсивность переходов  $S_i$  согласно формуле (24).

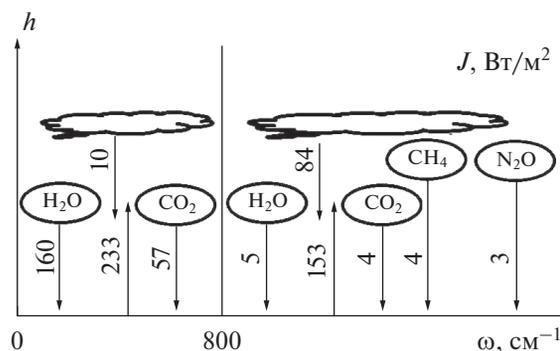
Параметры формулы (24), необходимые для вычисления коэффициента поглощения молекулами газа, содержатся в банке данных HITRAN (High resolution TRANsmision). Этот банк содержит комбинацию измеренных и рассчитанных параметров, описывающих поглощения молекулы, и постоянно пополняется и совершенствуется (например, [94]). Для конкретных расчетов



**Рис. 9.** Интенсивности для колебательно-вращательных и вращательных переходов, ответственных за тепловое излучение атмосферы, для находящихся в атмосферном воздухе молекул воды (а) и молекул углекислого газа (б); данные [95, 96] относятся к  $T = 296$  К.

удобно использовать “line-by-line” версию этого банка данных [95, 96], объяснения к которым содержатся в [96, 97]. Эти данные могут быть использованы для определения излучательных параметров газов при конкретных условиях [92, 97]. В качестве демонстрации на рис. 9 представлены интенсивности излучательных переходов в атмосферном воздухе за счет молекул воды и углекислого газа.

Описанная выше схема вычисления потока излучения, создаваемого атмосферными молекулами, показывает важную роль банка данных HITRAN для нахождения излучательных параметров атмосферы. Чтобы привести расчеты к представленному алгоритму, необходимо, чтобы параметры атмосферы слабо изменялись в горизонтальном направлении, причем характерный размер для этого критерия – порядка 10 км. На рис. 10 представлены потоки излучения из атмосферы на поверхность Земли за счет разных компонент атмосферы. Спектр теплового излучения атмосферы разделен на две части, так что при высоких частотах эмиссия атмосферы на поверхность Земли в большой степени формируется за счет излучения облаков, тогда как при низких ча-



**Рис. 10.** Выраженные в единицах  $Вт/м^2$  излучательные потоки из атмосферы в сторону поверхности Земли, а также потоки излучения, испускаемые поверхностью Земли и к облакам, которые создаются указанными молекулами и облаками при частотах менее и более  $800\text{ см}^{-1}$  [12].

стотах оно создается молекулами  $H_2O$  и  $CO_2$ . Последнее означает также, что при низких частотах (менее  $800\text{ см}^{-1}$ ) тепловое излучение с поверхности Земли, направленное к облакам, в малой степени достигает их, в противоположность области высоких частот. Как видно, основной парниковой компонентой атмосферы являются находящиеся в атмосфере молекулы воды. Следовые парниковые компоненты, к которым относятся молекулы метана, двуокиси азота и озона, дают малый вклад в поток излучения, создаваемый атмосферой, который в сумме составляет примерно 1%.

Рассмотренная схема тепловой эмиссии атмосферы позволяет также проследить за изменением потоков излучения в результате изменения концентрации ее компонент. На рис. 11 приводится зависимость от частоты  $\omega$  изменения интегральных потоков излучения из атмосферы на поверхность Земли в области частот от нуля до данной частоты для разных потоков (где  $J_c$  – поток излучения, создаваемый молекулами  $CO_2$ ). При этом из закона сохранения следует, что

$$\Delta J = \Delta J_c + \Delta J_w + \Delta J_d, \tag{29}$$

где  $\Delta J_c$ ,  $\Delta J_w$  и  $\Delta J_d$  – изменения потоков излучения, создаваемого соответственно молекулами углекислого газа, молекулами воды и микрокаплями воды, образующими облака;  $\Delta J$  – изменение суммарного потока излучения. Это изменение потока излучения может быть переведено в изменение глобальной температуры  $\Delta T$ . В случае удвоения концентрации углекислого газа изменение глобальной температуры составляет [12]

$$\Delta T = (0.6 \pm 0.3) \text{ К}, \tag{30}$$

причем большая ошибка связана с переводом изменения потока излучения в изменение глобальной температуры.

Представленный алгоритм для вычисления потоков излучения атмосферы основан на физических принципах, связанных с выделением главных факторов и учетом физических законов. Альтернативой этому подходу являются климатологические модели, которые представляют собой компьютерные модели с учетом всех возможных факторов. Однако на стадии использования этих моделей для реальной системы происходит упрощение модели в результате пренебрежения определенными связями. В частности, на этом этапе предполагается, что спектры поглощения молекул углекислого газа и воды не перекрываются. При этом статистическое осреднение результатов расчетов на основе климатологических моделей, проведенное в рамках Межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC), дает следующий рост глобальной температуры при удвоении концентрации углекислого газа [98]:

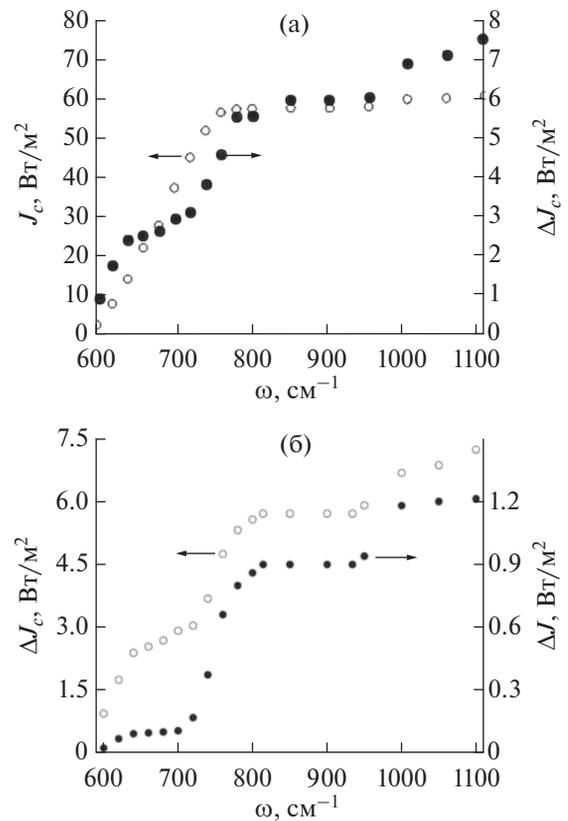
$$\Delta T = (3.0 \pm 1.5)^\circ\text{C}. \quad (31)$$

Эта величина превышает даже наблюдаемое в последние десятилетия значение (13).

Практически расхождение данных физического подхода (30) и климатологических моделей (31) является результатом пренебрежения в климатологических моделях законом Кирхгофа [84], согласно которому излучатели являются одновременно поглотителями. В данном случае это соответствует отождествлению изменения потока излучения  $\Delta J_c$ , создаваемого молекулами углекислого газа, изменению суммарного потока излучения  $\Delta J$ . На самом деле увеличение потока излучения, создаваемого дополнительными молекулами углекислого газа, частично компенсируется поглощением дополнительным углекислым газом потоков излучения, создаваемых молекулами воды и облаками. Анализ [99, 100] показывает, что пренебрежение законом Кирхгофа приводит к завышению результата для изменения глобальной температуры примерно в пять раз. Это подтверждается как сравнением формул (30) и (31), так и сравнением соответствующих потоков, представленных на рис. 11б.

К сожалению, ошибочный результат (31) составил основу парижского соглашения 2015 г. по климату [101], на основе которого за время существования этого соглашения некоторые финансовые круги собрали в качестве фонда для разработки новых неуглеродных технологий примерно половину триллиона долларов, но как и кем использованы эти средства, не сообщается.

**2.3. Микрокапли воды в излучении атмосферы.** Наряду с молекулами воды и углекислого газа, важную роль в излучении атмосферы играют микрокапли воды, которые образуют облака. Кроме того, микрокапли воды участвуют в других процессах, составляющих энергетический баланс

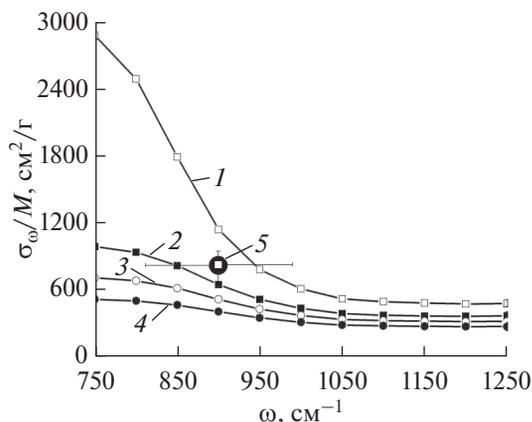


**Рис. 11.** Изменение потоков излучения к поверхности Земли за счет молекул углекислого газа, находящихся в атмосферном воздухе, по мере увеличения частоты перехода [12].

атмосферы. Главное из них — рассеяние солнечного излучения. В то же время микрокапли воды занимают центральное место в разделении электрического заряда в атмосфере и создании заряда планеты. Тем самым излучательные процессы с участием микрокапель воды дополняют электрические процессы в атмосфере. В частности, именно излучательные процессы с участием микрокапель воды позволяют оценить содержание микрокапель в атмосфере.

При анализе электрических токов в атмосфере ее разделяют как плоский слой воздуха, находящийся над поверхностью Земли, на две части. Основная часть, относящаяся к ясному небу, ответственна за разрядку Земли. В этой части атмосферы ионы, образующиеся под действием космических лучей, движутся в электрическом поле Земли, что ведет к разрядке Земли. В другой части атмосферы, где находится кучевые облака, заряженные микрокапли воды движутся вниз под действием своего веса. Последнее приводит к разрядке Земли.

Исследуя излучательные свойства атмосферы, связанные с находящимися в ней микрокаплями, определим сечение поглощения ею ин-



**Рис. 12.** Удельное сечение поглощения жидкой каплей воды (сечение на единицу массы) в соответствии с формулой (39) для указанных радиусов  $r$  жидких каплей: 1 – предельно малый радиус капли, 2 –  $r = 5$  мкм, 3 –  $r = 8$  мкм, 4 –  $r = 12$  мкм, 5 – эксперимент [58] для перисто-кучевых облаков [12].

фрактального фотона. Для этой цели используем теорию Ми [102], в рамках которой предполагается, что капля однородна и имеет резкую границу. Поэтому характер поглощения следует из сшивания напряженности электромагнитного поля волны внутри и за пределами капли. Жидкая вода микрокапли является слабым электролитом, который включает в себя ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  внутри капли. При этом взаимодействие инфракрасного излучения с водой в области длин волн, определяющих тепловое излучение атмосферы, отвечает взаимодействию с дипольным моментом, создаваемым указанными положительно и отрицательно заряженными ионами внутри воды.

Рассматривая рассеяние электромагнитной волны на капле воды в рамках теории Ми [103–105], в данном случае имеем, что магнитное поле волны относительно мало, что упрощает анализ. Если радиус капли воды  $r$  мал по сравнению с длиной электромагнитной волны  $\lambda$ , сечение поглощения волны каплей [106]  $\sigma_{\text{abs}} \sim r^3$ , а сечение рассеяния электромагнитной волны в соответствии с теорией Рэлея составляет  $\sigma_{\text{sc}} \sim r^6$ . Поэтому для малых каплей можно пренебречь рассеянием электромагнитной волны по сравнению с ее поглощением, и в случае воды, когда магнитное поле волны не участвует в ее рассеянии на капле, сечение поглощения в рамках теории Ми дается формулой [7, 106]

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{12\pi\omega r^3}{c} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2)^2 + (\epsilon'')^2}, \quad (32)$$

где  $\omega$  – частота электромагнитной волны, диэлектрическая проницаемость материала капли  $\epsilon(\omega)$  определяется формулой

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega). \quad (33)$$

Пусть в соответствии с данными рис. 4 взаимодействие электромагнитной волны с жидкой водой в инфракрасной области спектра считается сильным. Тогда длина пробега фотона внутри капли относительно его поглощения мала, и для большой капли радиуса  $r$  сечение поглощения фотона равно

$$\sigma_{\text{abs}} = \pi r^2, \quad r \gg \lambda, \quad (34)$$

что соответствует модели черного тела для поглощающей капли. Объединяя формулы (32) и (34), имеем для сечения поглощения в широкой области размеров каплей

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\pi r^2}{1 + C(\lambda) \frac{\lambda}{r}}, \quad C = \frac{(\epsilon' + 2)^2 + (\epsilon'')^2}{24\pi\epsilon'}. \quad (35)$$

Таким образом, сечение поглощения инфракрасной каплей воды выражается через электрические параметры (33) воды при частоте волны. Эти параметры, измеренные в рассматриваемой области частот в работе [107], используются далее. На рис. 12 приведено сечение поглощения инфракрасного излучения каплей воды, приходящегося на единицу массы, которое в соответствии с формулой (35) равно

$$\frac{\sigma_{\omega}}{M} = \frac{3}{4\rho[r + \lambda C(\lambda)]}. \quad (36)$$

Используем полученные результаты для анализа прохождения теплового излучения Земли через атмосферу. Согласно данным рис. 7, средний поток инфракрасного излучения, испускаемого поверхностью Земли и проходящего через атмосферу, составляет  $J_p = 21$  Вт/м<sup>2</sup>, т.е. примерно 5% от испускаемого излучения проходит через атмосферу. Рассмотрим сначала кучевое облако, где плотность воды в микрокаплях составляет менее 0.1 г/см<sup>2</sup>, т.е. несколько процентов от полного удельного содержания воды в атмосфере. Тогда, согласно данным рис. 12, находим, что оптическая толщина облака на частоте 900 см<sup>-1</sup> равна примерно 40, если типичная толщина облака составляет порядка 300 м. Области атмосферы, которые заняты кучевыми облаками и ответственны за перенос электричества в атмосфере, являются оптически толстыми по отношению к тепловому излучению атмосферы и не пропускают теплового излучения, испускаемого поверхностью Земли.

При анализе парникового явления в атмосфере использована модель [12] в соответствии с

формулой (23), в рамках которой облака находятся на некоторой высоте над землей и почти не пропускают тепловое излучение, испускаемое как поверхностью Земли, так и атмосферой, находящейся ниже облаков. В этом случае облака представляются как некоторая бесформенная масса, которая описывается коэффициентом поглощения среды в инфракрасной области спектра. После анализа атмосферного электричества как атмосферного явления определены параметры микрокапель воды, которые обуславливают электрические процессы. Но эти параметры проявляются также в процессах теплового излучения и поглощения кучевых облаков, где они характеризуют также эмиссию и поглощение атмосферы в инфракрасной области спектра.

Таким образом, хотя конденсированная атмосферная вода содержится в основном в кучевых облаках, они вносят малый вклад в перенос теплового излучения за пределы атмосферы в силу высокой оптической плотности для инфракрасного излучения и покрывают малую часть поверхности Земли. Основной вклад в инфракрасную эмиссию атмосферы дает разреженная фракция конденсированной воды, находящейся в слоистых и перистых облаках. Измеренное сечение поглощения фотонов [58] при заданных параметрах атмосферы соответствует характерному радиусу микрокапель в перисто-кучевом облаке, равному примерно 4 нм, что заметно ниже, чем в кучевом облаке (рис. 12). Согласно энергетическому балансу Земли и ее атмосферы, представленному на рис. 7, можно принять, что поток излучения, испускаемый поверхностью Земли и проходящий через атмосферу, равен  $J_p = 21 \text{ Вт/м}^2$ . С другой стороны, через атмосферу может пройти только инфракрасное излучение в окне прозрачности излучения в области длин волн 8–12 мкм. При этом поток излучения, испускаемый поверхностью Земли и прошедший через атмосферу, составляет

$$J_p = \int J_E(\omega)g(U_\omega)d\omega, \quad (37)$$

где  $J_E(\omega)$  – парциальный поток излучения на данной частоте, который создается на поверхности Земли;  $U_\omega$  – оптическая толщина атмосферы;  $g(U_\omega)$  – фактор непрозрачности атмосферы в результате поглощения молекулами и облаками. На рис. 13 представлена зависимость от плотности атмосферной воды в облаках для потока инфракрасного излучения, создаваемого поверхностью Земли и проходящего через атмосферу, при указанном радиусе микрокапель воды, из которых состоят облака. Отсюда получаем, что удельная масса конденсированной атмосферной воды  $\rho$ , содержащаяся в слоистых и перистых областях атмосферы для ясного неба, составляет

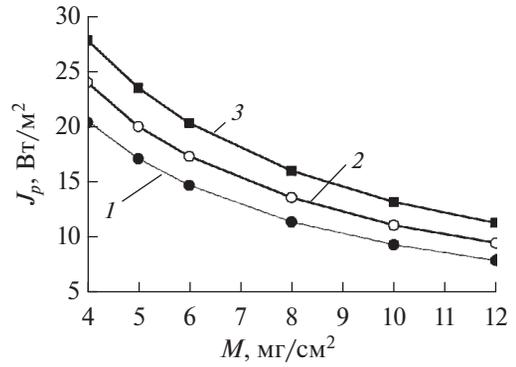


Рис. 13. Средний поток излучения с поверхности Земли, который испускается поверхностью Земли и проходит через атмосферу и облака, не поглощаясь по пути при указанном радиусе микрокапель облаков [12]: 1 –  $r = 5$  мкм, 2 – 8, 3 – 12; содержание молекул воды и углекислого газа соответствует модели стандартной атмосферы, удельная масса конденсированной воды в облаках составляет  $5 \text{ мг/см}^2$ .

$$\rho \sim 4 \text{ мг/см}^2. \quad (38)$$

Это значение можно рассматривать, как нижний предел для содержания конденсированной воды в атмосфере, поскольку данная величина для кучевых облаков значительно выше.

Действительно, хотя кучевые облака покрывают малую часть земной поверхности, а масса воды в виде микрокапель в кучевых облаках составляет 10–15% от полной массы атмосферного водяного пара в них, кучевые облака вносят заметный вклад в массу конденсированной воды в атмосфере. Для определения этой величины используем альбедо атмосферы, которое вводится как отношение потока отраженного солнечного излучения к потоку падающего солнечного излучения и, согласно данным рис. 7, составляет  $\alpha = 0.25$ . Пусть отражение солнечного света создается кучевыми облаками, но составляющие их микрокапли воды равномерно расположены над поверхностью Земли. Используем средний радиус микрокапель в кучевых облаках  $r = 8$  мкм, который соответствует сечению поглощения, равному  $\sigma_{\text{abs}} = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^2$ , и получим для числа капель на единицу площади атмосферного столба  $n$  (в  $1/\text{см}^2$ )

$$n = \frac{1}{\alpha\sigma_{\text{abs}}} \approx 1 \times 10^5. \quad (39)$$

Отсюда следует выражение для удельной массы капель в атмосфере  $\rho$  (в  $\text{мг/см}^2$ )

$$\rho = m_0 n \sim 20, \quad (40)$$

где  $m_0 \sim 2 \times 10^{-9} \text{ г}$  – масса отдельной микрокапли.

При проведении данной оценки использовалось предположение, что при контакте с поверх-

ностью микрокапли фотон не проникает внутрь микрокапли, а отражается. Очевидно, величина (40) дает завышенное значение для доли конденсированной воды в атмосфере. На основе формул (39) и (40) можно считать

$$\rho \sim 10, \quad (41)$$

так что масса конденсированной воды в атмосферной воде составляет доли процента.

Рассмотрим эту проблему с точки зрения циркуляции атмосферной воды. Согласно общей схеме циркуляции воды в атмосфере, вода испаряется с поверхности Земли в виде свободных молекул, которые затем переходят в конденсированную фазу. Далее вода возвращается на землю в основном в виде дождя. Это ведет к следующему уравнению баланса между удельной массой воды в виде свободных молекул  $\rho_w = 2.5 \text{ г/см}^2$  и микрокапель  $\rho_d$

$$\frac{\rho_w}{\tau_w} = \frac{\rho_d}{\tau_d}, \quad (42)$$

где  $\tau_w = 9$  сут – среднее время нахождения воды в атмосфере,  $\tau_d$  – время нахождения атмосферной воды в виде микрокапель. Отсюда на основе формулы (41) находим характерное время жизни облаков, или атмосферной воды в конденсированной фазе  $\tau_d \sim 1$  ч.

### 3. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА КАПЕЛЬ ВОДЫ В АТМОСФЕРЕ

**3.1. Характер смешивания слоев атмосферы при образовании конденсированной фазы воды.** Существенный вклад в электрические и излучательные свойства атмосферы вносит конденсированная атмосферная вода в виде облаков. Однако в рамках модели стандартной атмосферы, которая имеет дело с осредненными параметрами, конденсированная вода в атмосфере отсутствует. Следовательно, необходимо рассмотреть неравновесные условия, которые приводят к ее образованию. Образование водяных микрокапель в атмосфере происходит в случае, когда струи теплого влажного воздуха из приповерхностной области атмосферы проникают в более высокие слои тропосферы с низкой температурой. В результате такого смешивания в некоторой области атмосферный воздух становится пересыщенным. Тогда избыток водяного пара может перейти в конденсированную фазу, превращаясь в микрокапли воды. Такая неравновесная ситуация часто возникает при реальных условиях в силу конвекционного переноса в атмосфере и неоднородности тепловых процессов. Пусть некоторая часть поверхности Земли под действием солнечного излучения нагревается сильнее, чем соседние области. Это может вызвать тепловую неустойчивость, которая проявляется в виде восходящих потоков воздуха в данной области поверхности и нисходящих пото-

ков в соседних областях. Такое движение воздуха, характерное для реальной атмосферы, приводит к перемешиванию слоев воздуха и проникновению влаги, испаренной у поверхности Земли, в верхние слои тропосферы.

Ориентируясь на такой характер переноса в атмосфере, рассмотрим адиабатическое смешивание двух объемов атмосферного воздуха, взятых из разных слоев с параметрами, отвечающими модели стандартной атмосферы. Поскольку интерес представляет конденсация водяного пара в атмосферном воздухе, которая возможна только в пересыщенном водяном паре, основной задачей является выяснение, при каких условиях может быть достигнута точка росы, т.е. когда влажность воздуха равна 100%. Наряду с этим определим максимальное пересыщение водяного пара в данном процессе, поскольку именно избыток пересыщенного пара превращается в конденсированную фазу.

Итак, смешиваются два объема атмосферного воздуха так, что первый объем находится у поверхности Земли, а второй берется с высоты  $h$  [11, 108]. Смешение происходит адиабатически, т.е. тепло не уходит за пределы смешиваемых объемов, так что температура смеси составляет

$$T = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2} = T_1 - \frac{(T_1 - T_2)x}{1+x}, \quad x = \frac{n_2}{n_1} m, \quad (43)$$

где  $n_1, n_2$  – количество молекул воздуха в каждом из указанных объемов;  $T_1, T_2$  – начальные температуры смешиваемых объемов воздуха. При этом считается, что теплоемкость воздуха постоянна в рассматриваемой области температур, и учитывается адиабатический характер смешивания. Удобно представить данную формулу в виде

$$T = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2} = T_1 - \frac{dT}{dh} \frac{hx}{1+x}, \quad (44)$$

где  $dT/dh = 6.5 \text{ К/км}$  – градиент температуры атмосферы.

Теперь проследим за плотностью молекул воды в рассматриваемом объеме воздуха. Плотность молекул воды в первом объеме равна  $N_w(0) = \eta N_{\text{sat}}(T_1)$ , где  $\eta$  – влажность воздуха,  $N_{\text{sat}}(T_1)$  – плотность молекул воды в насыщенном водяном паре при температуре  $T_1$ . При этом концентрация молекул воды на высоте  $h$  составляет

$$c(h) = c(0) \exp\left(-\frac{h}{\lambda_*}\right), \quad \frac{1}{\lambda_*} = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\Lambda},$$

причем плотность молекул воздуха падает с высотой атмосферы как  $\exp(-h/\Lambda)$ , а плотность молекул воды – как  $\exp(-h/\lambda)$ , где  $\Lambda = 10.4 \text{ км}$ ,  $\lambda = 2.0 \text{ км}$ ,  $\lambda_* = 2.6 \text{ км}$ . В результате получаем для плотности

молекул воды  $N_w(x)$  после смешения объемов теплого и холодного атмосферного воздуха. При рассматриваемом характере смешения плотность молекул атмосферной воды составляет

$$N_w(x) = N_w(0) \frac{1 + x \exp(-h/\lambda_*)}{1 + x}. \quad (45)$$

При этом у поверхности Земли плотность молекул воды в атмосферном воздухе равна

$$N_w(0) = \eta N_{\text{sat}}(T_1), \quad (46)$$

где  $\eta$  – влажность атмосферного воздуха вблизи поверхности, который для определенности считается насыщенным  $\eta = 1$ , хотя рассмотрен вариант ненасыщенного атмосферного воздуха у поверхности Земли с влажностью  $\eta < 1$ . Плотность молекул воды при давлении насыщенного пара в области температур  $T$ , отвечающей нижней атмосфере, аппроксимируется зависимостью

$$N_{\text{sat}}(T) = N_0 \exp(-E_{\text{sat}}/T), \quad (47)$$

где параметры в рассматриваемой области температур равны  $N_0 = 1.1 \times 10^{26} \text{ см}^{-3}$ ,  $E_{\text{sat}} = 0.48 \text{ эВ}$ .

Полученные соотношения позволяют определить, какое разбавление струи влажного воздуха при ее смешении с атмосферным воздухом на высоте  $h$  приводит к точке росы  $T_d$ , т.е. когда плотность молекул водяного пара равна плотности его молекул при давлении насыщенного пара. Разбавление  $x$  в точке росы следует из уравнения

$$N_w(x) = N_{\text{sat}}(T) = N_{\text{sat}}(T_1) \exp\left(-\frac{\alpha x}{1 + x}\right), \quad (48)$$

где  $\alpha = (E_{\text{sat}}/T_1^2)(dT/dh) = 0.44 \text{ км}^{-1}$ . На основе представленных формул приведем уравнение для точки росы к виду

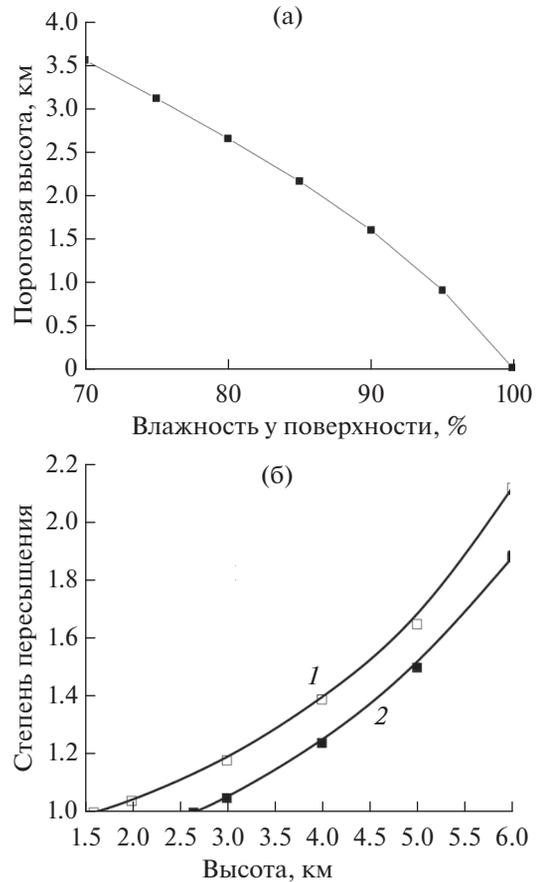
$$\Phi(h, x) = \eta \frac{1 + x \exp(-h/\lambda_*)}{1 + x} \exp\frac{\alpha hx}{1 + x} = 1, \quad (49)$$

или, выражая высоту  $h$  в км, представим это уравнение в виде

$$h = \frac{2.29(1 + x)}{x} \ln \left\{ \frac{1 + x}{\eta [1 + x \exp(-h/\lambda_*)]} \right\}. \quad (50)$$

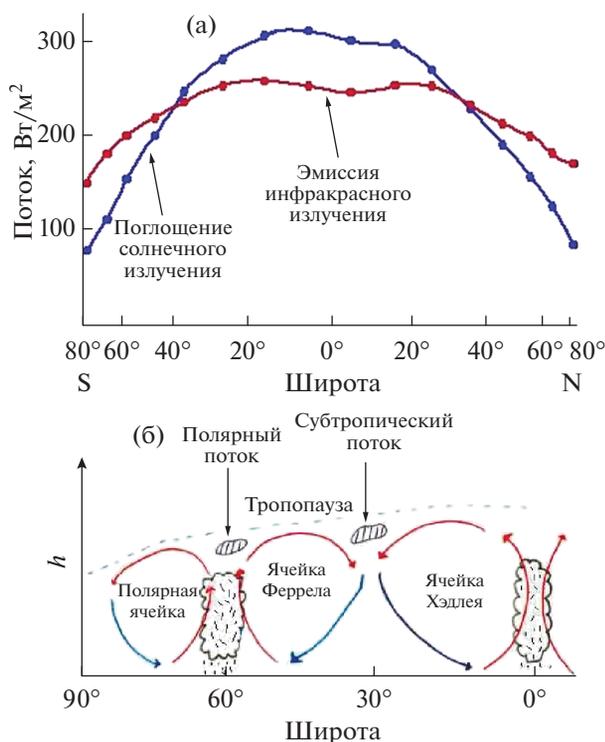
Данное уравнение устанавливает связь между высотой атмосферы  $h$ , куда доставлен данный элемент влажного воздуха с поверхности Земли, и степенью его разбавления  $x$  воздухом на данной высоте, при котором достигается точка росы. Такая зависимость представлена на рис. 14 для разных степеней влажности воздуха  $\eta$  у поверхности Земли.

Проведенный анализ и полученные соотношения позволяют понять характер образования облаков в атмосфере Земли. В этом случае теплый влажный воздух поднимается под действием восходящих потоков и перемешивается с холодным



**Рис. 14.** Характер адиабатического смешивания влажного воздуха, взятого с поверхности Земли и перемещенного на указанную высоту стандартной атмосферы: (а) минимальная высота атмосферы, при перемещении на которую может быть достигнута точка росы у перемешанного воздуха; (б) максимальная степень пересыщения  $\Phi(h, x_{\text{max}})$ , которая достигается на указанной высоте [11, 108] при  $\eta = 0.9$  (1) и  $\eta = 0.8$  (2).

воздухом на некоторых высотах. В результате образуются условия создания пересыщенного водяного пара, что приводит к частичной конденсации водяного пара. Как следует из уравнения (49), при заданной влажности воздуха у поверхности Земли точка росы может быть достигнута, если этот воздух поднят до определенной высоты. Эта минимальная высота в зависимости от влажности перемешиваемого воздуха представлена на рис. 14а. Функция  $\Phi(h, x)$  в соответствии с уравнением (49) при заданной высоте смешения  $h$  в зависимости от параметра  $x$  характеризуется максимумом, который достигается при соответствующей степени перемешивания  $x_{\text{max}}$  и описывает максимальное пересыщение воздуха при перемешивании на этой высоте. На рис. 14б приведено максимальное пересыщение воздуха [108].



**Рис. 15.** Крупномасштабные движения в атмосфере: (а) средние потоки энергии в атмосфере в зависимости от широты, (б) крупномасштабные течения воздуха [112]; голубые стрелки – движение холодных струй воздуха, красные – струи горячего воздуха.

Таким образом, из проведенного анализа следует, что в соответствии с наблюдаемыми данными облака образуются не вблизи поверхности Земли, а на некоторых высотах. Максимальная степень пересыщения возрастает по мере увеличения высоты, на которую приземный влажный воздух забрасывается восходящим потоком. При этом часть водяного пара, находящегося первоначально в приповерхностном слое воздуха и образуемого облака при перемещении в верхние холодные слои, составляет порядка десятков процентов для перемещаемого водяного пара. Тем самым доля молекул конденсированной воды в облаках, где происходит перемешивание, относительно всего водяного пара в атмосфере не превышает 1%, тогда как в самих кучевых облаках, где образуются капли воды, концентрация молекул воды составляет десятки процентов.

**3.2. Циркуляция воды в атмосфере.** Рассмотренный выше механизм конденсации водяного пара в атмосфере связан с его циркуляцией [9, 109–111]. Цепь процессов при циркуляции водяного пара включает испарение воды с поверхности Земли, ее конденсацию на некоторой высоте, приводящую к образованию облаков, а также последующий рост водяных микрокапель в облаках с их превращением в капли дождя и возвращение

влаги на поверхность Земли в виде осадков. Образование облаков требует, чтобы испаренный водяной пар поднимался вверх из приземной области, где он образуется, а это напрямую связано с циркуляцией воды в атмосфере. При этом первая стадия циркуляции воды в атмосфере связана с циркуляцией самого воздуха, который захватывает водяной пар.

Циркуляция воздуха в атмосфере происходит под действием сил, возникающих в результате неравномерного нагревания поверхности. Соответствующие горизонтальные градиенты возникают как на больших, так и на малых масштабах. Рис. 15а объясняет возникновение градиента температур крупных масштабов, в результате которого возникает стабильная циркуляция воздуха с перемещением на большие расстояния. Будем считать, что энергетический баланс атмосферы и Земли по отношению к окружающему пространству, который включает поглощение солнечного излучения и эмиссию инфракрасного излучения, уходящего за пределы атмосферы, выполняется в среднем. Тогда нарушение локального баланса компенсируется перемещением атмосферного воздуха, как это показано на рис. 15б, так что теплый воздух из области, получающей избыточную мощность, замещается холодным воздухом из области с недостаточной мощностью за счет баланса процессов поглощения солнечного излучения и испускания инфракрасного излучения. В результате создается стабильный перенос воздушных масс (рис. 15б).

На рис. 15б показаны основные крупномасштабные течения воздуха вдоль соответствующих меридианов. Наряду с этим существует большое количество менее крупномасштабных стабильных движений воздуха, которые связаны с ландшафтом, расположением на поверхности океанов и гор. Ландшафт местности может приводить к временным течениям воздуха по той же причине, так что перегревание поверхности Земли в определенной области вызывает движение воздуха в виде ветра, что поддерживает баланс энергии. В этих случаях движение воздуха происходит в виде вихрей разного масштаба. В результате таких течений воздуха происходит также рассмотренное выше перемешивание теплого влажного воздуха, находящегося вблизи поверхности Земли, с холодным воздухом высоких слоев атмосферы, что сопровождается конденсацией водяного пара воздуха с образованием облаков.

**3.3. Процессы образования роста конденсированной фазы.** Пересыщенное состояние водяного пара в атмосфере является необходимым условием конденсации водяного пара, и только при выполнении этого условия возможен последующий переход части водяного пара в конденсированное агрегатное состояние. На первой стадии этого перехода в газе образуются малые частицы новой

фазы, которые далее являются ядрами конденсации. Поэтому процессы роста конденсированной фазы в буферном газе носят название процессов нуклеации. Классический случай нуклеации относится к росту новой фазы в слабо пересыщенном газе при сохранении термодинамического равновесия в этом процессе [88, 113] в однородном газе. Тогда характеристикой процесса роста дисперсной фазы является критический радиус кластера [88, 113], т.е. связанного состояния атомов или молекул, которое является промежуточным продуктом процесса роста конденсированной фазы. Именно при этом механизме образования и роста конденсированной фазы воды в атмосферном воздухе столкновение молекул воды приводит к образованию их связанного состояния в виде кластеров, которые распадаются в последующих столкновениях с вероятностью, близкой к единице, если размер кластера меньше критического. Если же размер случайно образованного кластера превышает критический, последующее прилипание к нему молекул пересыщенного пара термодинамически выгодно, и данный кластер является далее ядром конденсации при дальнейшем росте конденсированной фазы [88, 113, 114]. Такой переход определяется уменьшением вклада поверхностной энергии в полную энергию кластера с увеличением его размера. Понимание характера нуклеации, основанное на этом классическом случае, является фундаментом для последующего анализа процессов нуклеации.

Разнообразные процессы нуклеации в атмосферном воздухе приводят к выбору оптимальных механизмов роста при конкретных условиях, которые обеспечивают наиболее быстрый рост частиц нанометровых размеров – аэрозолей [118–121]. На рис. 16 представлены механизмы роста новой фазы, имеющие отношение к процессам нуклеации водяного пара в атмосферном воздухе [122]. Каждый из этих механизмов реализуется при подходящих для него условиях, обеспечивая оптимальную скорость роста конденсированной фазы при данных условиях. Эти механизмы роста новой фазы воды достаточны для описания эволюции атмосферного водяного пара в реальных условиях. Во всех рассмотренных случаях наблюдается рост отдельных зерен или зародышей, ядер конденсации, так что далее свободные молекулы прилипают к ним в процессе роста. Тогда можно выделить два режима нуклеации в зависимости от характера движения молекулы, прилипающей к ядру конденсации, в окружающем ее газе [123–125]. Назовем эти режимы кинетическим и диффузионным [116]: в кинетическом режиме прилипающая атомная частица движется по прямолинейной траектории, а в противоположном ему диффузионном режиме имеет место диффузионный характер движения прилипающего атома или молекулы вблизи ядра конденсации.

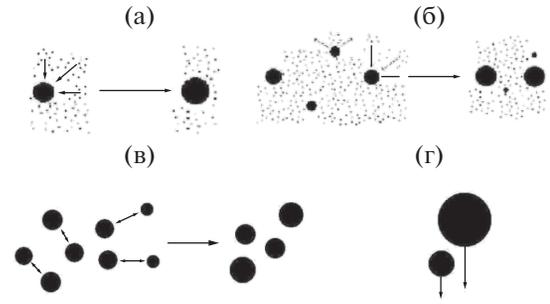


Рис. 16. Механизмы образования и роста капель воды в атмосферном воздухе [115–117]: (а) прилипание молекул к капле, (б) коалесценция, (в) коагуляция, (г) гравитационный рост.

Для простоты считаем, что вероятность прилипания атомной частицы к ядру конденсации при их контакте равна единице. Тогда критерием кинетического режима нуклеации является малость радиуса ядра конденсации по сравнению с длиной пробега молекулы, прилипающей к зародышу, тогда как для диффузионного режима нуклеации требуется выполнение обратного критерия. При этом, ориентируясь на эволюцию микрокапель в облаках, ограничимся далее диффузионным режимом роста капель, поскольку на основной стадии развития их размер значительно превышает длину свободного пробега молекул воды в атмосферном воздухе.

При анализе процессов роста микрокапель в атмосферном воздухе будем ориентироваться на эти процессы в кучевом облаке, опираясь на их следующие характерные параметры [126, 127]:

$$r = 8 \text{ мкм}, N_d = 10^3 \text{ см}^{-3}. \quad (51)$$

Для простоты при последующем анализе принимаем, что микрокапли облака являются жидкими сферическими частицами одинакового радиуса  $r$  с плотностью  $N_d$ , за исключением гравитационного механизма роста кластеров. При этом число молекул в отдельной капле  $r$  дается выражением

$$n = \left( \frac{r}{r_w} \right)^3. \quad (52)$$

Здесь  $r_w$  – радиус Вигнера–Зейтса [128], который в случае воды как материала жидкой капли равен  $r_w = 1.92 \text{ \AA}$  [7]. Отсюда получаем среднее число молекул в капле кучевого облака  $n = 7 \times 10^{13}$ , и, согласно формуле (51), средняя плотность связанных молекул воды в жидкой микрокапле кучевого облака равна  $nN_d = 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , что составляет примерно 16% от средней плотности молекул воды в атмосфере у поверхности Земли.

Сначала рассмотрим характер роста микрокапель на первой стадии этого процесса. Основное время роста капель до размера, соответствующего кучевому облаку с параметрами микрокапель (51), происходит при диффузионном режиме развития. В этом режиме скорость прилипания молекул  $dn_{at}/dt$  к капле радиуса  $r$ , как и скорость уменьшения числа молекул в капле в результате ее испарения  $dn_{ev}/dt$ , определяются формулой Смолуховского [129]. В данном случае уравнение роста для кластеров имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{at}}{dt} - \frac{dn_{ev}}{dt}, \quad (53)$$

$$\frac{dn_{at}}{dt} = 4\pi Dr(N - N_{sat}), \quad \frac{dn_{ev}}{dt} = 4\pi DrN_{sat},$$

где  $n$  – текущее число молекул в капле,  $D$  – коэффициент диффузии молекул в окружающем воздухе,  $N$  – текущая плотность свободных молекул воды,  $N_{sat}$  – плотность молекул воды при давлении насыщенного пара. При этом коэффициент диффузии молекул воды в воздухе при атмосферном давлении равен  $D = 0.22 \text{ см}^2/\text{с}$  [32, 33]. В частности, если микрокаплю кучевого облака поместить в атмосферный воздух, не содержащий водяного пара, время ее испарения  $\tau_{ev}$  составит

$$\tau_{ev} = \frac{3r^2}{4\pi DN_{sat}r_w^3}. \quad (54)$$

Время  $\tau_{ev}$  в формуле (54) представляет собой характерное время установления равновесия для капли, находящейся во влажном воздухе. Оценивая параметры кучевого облака, ориентируемся на параметры стандартной атмосферы на высоте  $h = 3 \text{ км}$ , где температура равна  $T = 268 \text{ К}$ , что соответствует плотности молекул воды при давлении насыщенного пара  $N_{sat} = 1.1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Давление воздуха на этой высоте примерно на 40% ниже, чем у поверхности Земли, что соответствует коэффициенту диффузии молекул воды в воздухе  $D = 0.31 \text{ см}^2/\text{с}$ . На основе этих параметров получим с помощью формулы (54) для характерного радиуса микрокапли  $r_0 = 8 \text{ мкм}$  в кучевом облаке, что время испарения этой капли равно  $\tau_{ev} \approx 0.6 \text{ с}$ , если она помещена в вакуум. Эта величина мала по сравнению с характерным временем жизни облака и временами его развития, которые измеряются часами. Поэтому, исследуя рост и эволюцию микрокапель в атмосферном воздухе, будем считать, что в процессе этой эволюции сохраняется термодинамическое равновесие между микрокаплями воды и водяным паром атмосферы, состоящим из молекул воды.

Система, состоящая из атмосферного воздуха, водяного пара в нем в виде свободных молекул воды, а также микрокапель воды, развивается в

одном направлении, связанном с ростом капель. Ориентируясь на параметры атмосферы в кучевом облаке, оценим сначала скорость роста капель в результате коагуляции, основой которой в соответствии с рис. 16 является ассоциация двух капель при их контакте. Константа скорости ассоциации жидких капель при их столкновении при диффузионном характере перемещения капля составляет [115]

$$k_{as} = \frac{8T}{3\eta}, \quad (55)$$

где  $\eta$  – коэффициент вязкости атмосферного воздуха. При рассматриваемых условиях это дает для константы скорости ассоциации микрокапель  $k_{as} = 5.8 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ , что отвечает характерному времени удвоения размера микрокапель в однородном кучевом облаке порядка  $10^6 \text{ с}$ . Такое время роста капель значительно превышает наблюдаемое время жизни кучевого облака. Это позволяет далее отказаться от данного механизма роста капель в атмосфере, ограничившись двумя другими механизмами роста, а именно коалесценцией и гравитационным механизмом роста.

Рассмотрим третий процесс роста микрокапель воды в атмосферном воздухе (рис. 16) коалесценцию [130]. Природа этого процесса для кластеров воды, находящихся в однородной среде вместе с паром молекул, из которых состоят кластеры, определяется преобладанием испарения над прилипанием для кластеров малого размера и обратным соотношением между скоростями этих процессов для больших кластеров. В результате средний размер кластеров увеличивается. Математическое описание этого процесса для диффузионного режима в общем случае коалесценции представлено в работах [131–133], а дополнительные аспекты процесса в случае, когда он протекает в газе, проанализированы в [116, 134].

Представим особенности процесса коалесценции для пара атмосферной воды. В общем случае функция распределения по размерам для растущих кластеров, состоящих из молекул воды, носит автомодельный характер  $u = n/n_{cr}$ , где  $n$  – текущее число молекул воды в кластере;  $n_{cr}$  – критическое число молекул, которое делит размеры кластеров на две части. Так, кластеры с меньшим числом молекул испаряются, а кластеры, содержащие большее число молекул, растут. В результате среднее, как и критическое, число молекул в кластере увеличивается. При этом энергетические параметры больших кластеров слабо зависят от их размера, так что при пренебрежении этой зависимостью получим одинаковую скорость процессов роста для малых и больших кластеров, а различие возникает в следующем приближении для энергии связи молекул в кластере как функции от чис-

ла молекул в нем. Используем разложение полной энергии связи молекул  $E_n$  для кластера, содержащего  $n$  молекул, по малому параметру  $n^{-1/3}$  [135]:

$$E_n = \epsilon_0 n - An^{2/3}. \quad (56)$$

Здесь  $\epsilon_0$  – средняя энергия связи, приходящаяся на одну молекулу; параметр  $A$  – аналог энергии поверхности натяжения, приходящейся на одну молекулу. В случае водяного пара параметры формулы (56) равны  $\epsilon_0 = 0.44$  эВ,  $A = 0.21$  эВ. При этом второй член формулы для разложения энергии по малому параметру ответственен за процесс коалесценции. Основываясь на этом, представим парциальный поток роста или испарения кластеров в виде [116]

$$J(u) = J_{ev}(u) - J_{at}(u) = J_0 j(u), \quad (57)$$

$$J_0 = \frac{8\pi Ar_w DN}{3T}, \quad u = (n/n_{cr})^{1/3}, \quad n < n_{cr}.$$

Рис. 17а показывает зависимость удельной скорости роста или испарения кластеров  $j(u)$  в результате коалесценции в зависимости от приведенного размера кластера  $u$ . При этом скорость коалесценции пропорциональна плотности свободных молекул, а не связанных, как в случае коагуляции.

Теперь применим представленные выше результаты для анализа коалесценции водяных микрокапель в атмосферном воздухе. Наряду с использованием числовых параметров для этого процесса примем во внимание также обратную связь для процессов роста микрокапли и теплового эффекта при прилипании молекул к капле и ее остывания за счет затраты энергии на испарение молекул. Обратная связь означает, что процесс прилипания молекул воды к капле, т.е. процесс перехода этих молекул в связанное состояние, сопровождается выделением энергии. Это вызывает повышение температуры и увеличение скорости испарения капли. Этот процесс описывается параметром  $\Phi$ , который вводится как отношение скорости роста каплей  $I$  без учета теплового эффекта для процесса роста капли к скорости роста  $J$  с учетом данного эффекта:

$$J = \frac{I}{\Phi}. \quad (58)$$

В частности, при температуре  $T = 268$  К, относящейся к условиям в кучевом облаке, имеем  $\Phi = 1.3$ .

Таким образом, уравнение роста для капли, содержащей  $n$  молекул, в соответствии с формулами (53), (57) имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi Dr(N - N_{sat}).$$

Причем в первом приближении

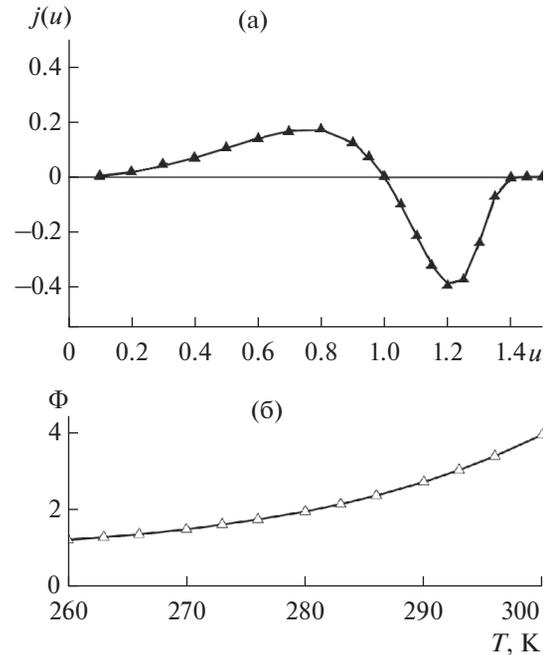


Рис. 17. Парциальная приведенная скорость  $j(u)$  для процесса коалесценции [131, 132] (а) и тепловой фактор  $\Phi(T)$  в случае роста водяных капель в атмосферном воздухе для учета нагревания капли в результате прилипания к ней молекул и остывания при испарении капли в соответствии с [116, 134] (б).

$$N = N_{sat}, \quad (59)$$

где  $N_{sat}$  – плотность молекул при давлении насыщенного пара для капли макроскопических размеров. На самом деле насыщенная плотность молекул  $N_{sat}$ , соответствующая равновесию для капли данного размера, зависит от размера капли. Учтем зависимость этого параметра от температуры как

$$N_{sat}(T) \sim \exp(-\epsilon_n/T), \quad \epsilon_n = E_n/n,$$

где  $\epsilon_n$  – энергия связи отдельной молекулы в капле воды. Отнесем равновесие (59) к каплям критического размера и используем формулу (56) для энергии связи молекулы в капле. При этом параметр  $(A/T)n_0^{1/3} = 2 \times 10^{-4}$  в случае параметров кучевого облака. Учитывая это, представим уравнение роста капли с учетом формулы Смолуховского [129] в виде

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi Dr(N - N_{sat}),$$

а в первом приближении

$$\frac{dn}{dt} = j_0 (n^{1/3} - n_{cr}^{1/3}), \quad j_0 = \frac{4\pi Dr_w N_{sat} A}{T}. \quad (60)$$

В соответствии с уравнением роста капли, радиус которых ниже критического, испаряются, тогда как капли с радиусом больше критического

растут. Отсюда можно определить время удвоения размера капли, т.е. время процесса, за которое среднее число молекул в капле изменяется от  $\bar{n}$  до  $2\bar{n}$ . С учетом теплового эффекта это время определяется соотношением [116, 134]

$$\tau_d = \frac{4.3\bar{n}}{Dr_w N_{\text{sat}} \Phi A} T, \quad (61)$$

причем средний размер капли  $\bar{n}$  для функции распределения капель по размерам, которая устанавливается в процессе коалесценции, близок к критическому [116]  $\bar{n} = 1.12n_{\text{cr}}$ .

Связывая средний размер капли с ее характерным размером (51) в кучевом облаке, получаем на основе формулы (61) и параметров кучевого облака  $\tau_d = 20$  ч. Уравнение роста в результате коалесценции может быть представлено в виде

$$\frac{r^2 dr}{dt} = K, \quad K = 0.16Dr_w^4 N_{\text{sat}} \frac{A}{\Phi T}. \quad (62)$$

В частности, для указанных выше параметров кучевого облака, находящегося на высоте 3 км, имеем  $K = 5.2 \times 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/с. Отсюда следует, что в кучевом облаке, находящемся на высоте 3 км, проращение капли до размера  $r = 8$  мкм происходит за время  $t = r_0^3 / (3K) \approx 19$  ч.

Рассмотрим гравитационный механизм роста микрокапель в облаке (рис. 16г), при котором находящаяся сверху большая капля догоняет малую и соединяется с ней в результате их контакта. Константа скорости этого процесса с учетом функции распределения микрокапель по размерам в процессе гравитационного роста равна [116]

$$k_{\text{as}} = \frac{2\rho g r^4}{\eta}, \quad (63)$$

где  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup> – плотность воды в капле,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\eta$  – вязкость воздуха,  $r$  – средний радиус капли. В этом случае, как и в случае коагуляции, скорость роста капель пропорциональна плотности связанных молекул  $N_b$ , а уравнение роста капли имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{2} k_{\text{as}} N_b.$$

Это уравнение роста капли приводится к виду

$$\frac{dr}{r^2 dt} = b, \quad b = \frac{\rho g N_b r_w^3}{3\eta}. \quad (64)$$

Для кучевого облака, находящегося на высоте 3 км, в соответствии с (51) имеем  $N_b = N_d \bar{n} = 7 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, и параметр  $b$  равен  $10$  см<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

Учитывая оба механизма ассоциации капель, коалесценцию и гравитационный механизм, имеем из уравнения роста капель

$$dt = \frac{r^2 dr}{K + br^4}. \quad (65)$$

Отсюда получаем для полного времени  $t_{gr}$  роста капли

$$\begin{aligned} t_{gr} &= \int_0^{\infty} \frac{r^2 dr}{K + br^4} = \\ &= K^{-1/4} b^{-3/4} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{1 + x^4} = 1.1 K^{-1/4} b^{-3/4}. \end{aligned} \quad (66)$$

В рассматриваемом случае однородного кучевого облака имеем для полного времени роста капель до больших размеров  $t_{gr} = 19$  мин. При этом время удвоения размера капли в процессе ее роста имеет максимум  $\tau_d = 1.5$  мин при размере капли  $r = 2$  мкм, и при больших размерах в рамках рассматриваемой модели он растет с ускорением.

В соответствии с уравнением роста капли (65) введем время удвоения числа молекул в капле в виде

$$\tau_d(r) = \int_r^{2^{1/3}r} \frac{x^2 dx}{K + bx^4 \exp(-\alpha x^5)}. \quad (67)$$

Зависимость времени удвоения числа молекул воды в капле  $\tau_d(r)$  от радиуса капли  $r$  представлена на рис. 18 согласно формуле (67). В случае нейтральных капель наибольшее время удвоения имеет место при размерах, при которых коалесценция сменяется гравитационным ростом, и последующий рост капли идет с ускорением. При наличии одинакового заряда капли расталкиваются, и потенциал взаимодействия для двух одинаковых капель заряда  $Z$  и радиуса  $r$  равен  $Z^2 e^2 / 2r$ , поэтому константа скорости гравитационного роста вместо формулы определяется выражением [116, 117]

$$k_{\text{as}} = \frac{2\rho g r^4}{\eta} \exp\left(-\frac{Ze^2}{rT}\right). \quad (68)$$

Поскольку при слиянии капель их заряд остается в объединенной капле, заряд капель изменяется с ее радиусом как  $Z \sim r^3$ . Поэтому по мере роста капель их взаимодействие усиливается и вероятность их контакта при сближении резко уменьшается. В частности, на рис. 18 показан случай, когда заряд капли радиуса  $r = 8$  мкм равен  $Z = 12$ , что примерно вдвое меньше среднего заряда для кучевого облака  $Z = 27$  [117]. Тогда при средней концентрации молекул воды в кучевом облаке имеем, что проращение капель до радиуса 10 мкм происходит за 11 мин, а последующее увеличение радиуса капли до 20 мкм составляет 4 сут. При этом считаем, что в процессе роста радиуса

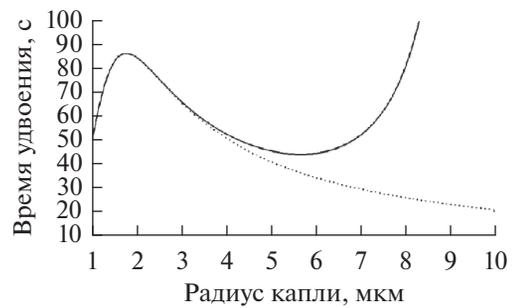
капель их заряд сохраняется в каплях. Этот пример демонстрирует характер роста капель в облаке в грозовую погоду.

Подводя итоги проведенному кинетическому анализу роста водяных капель в атмосферном воздухе, приходим к следующим выводам. При реальных условиях время установления равновесия между водяным паром и конденсированной фазой воды в атмосфере значительно меньше характерных времен эволюции этой системы. Отсюда следует, что существование конденсированной фазы воды в атмосферном воздухе возможно только в пересыщенном водяном паре. Однако при средних параметрах атмосферы влажность воздуха меньше 100% на любой высоте, т.е. ситуация, когда конденсация происходит равномерно по всей поверхности Земли, невозможна. В результате конденсация воды в атмосфере носит неравновесный характер, так что вертикальный ветер переносит теплый и влажный воздух с поверхности Земли на высоты с холодными слоями атмосферы. При этом даже в областях атмосферы, где происходит конденсация, плотность связанных молекул в каплях меньше плотности свободных молекул водяного пара.

Имеются два типа процессов роста капель: в результате разного характера конкуренции для потоков прилипающих и испаряющихся молекул воды для отдельной капли, а также под действием слипания двух капель. В первом случае скорость роста капли пропорциональна плотности связанных молекул воды в каплях, а во втором — плотности свободных молекул. Начиная с определенных размеров капель скорость гравитационного механизма объединения капель превышает скорость процесса коалесценции, а при больших размерах капли гравитационный механизм ее роста доминирует. Объединяя эти механизмы роста капель воды в атмосферном воздухе и рассматривая эволюцию их размеров от малых до больших, получаем, что, если капли нейтральные, они слишком быстро проходят путь от пересыщенного пара до дождя. Чтобы преодолеть это противоречие между расчетными и наблюдательными данными, необходимо считать, что капли несут заряд, т.е. процесс роста капель протекает одновременно с электрическими процессами в атмосфере.

#### 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ АТМОСФЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ВОДЫ

**4.1. Электрические свойства атмосферы.** Хотя содержание воды в атмосфере относительно невелико, именно ее присутствие определяет электрические свойства атмосферы и вносит основной вклад в тепловое излучение атмосферы. С точки зрения электрических свойств Земля представляет собой электрический конденсатор, од-



**Рис. 18.** Время удвоения числа молекул микрокапли в случае роста капель в результате коалесценции и гравитационного роста в соответствии с формулой (67) для нейтральных капель (пунктирная линия) и одноименно заряженных капель (сплошная линия) с параметром  $\alpha = 1.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [11, 108].

ной из обкладок которого является поверхность Земли, а другой — ионосфера. Но основное сопротивление электрическому току, протекающему через атмосферу, создает ее нижний слой, являющийся нижней частью тропосферы. Обкладки конденсатора заряжены, так что между ними поддерживается электрическое поле.

Поскольку расстояние между обкладками конденсатора относительно мало, в каждой области этого конденсатора его обкладки моделируются плоскостями. Над основной частью нижнего электрода находится ясное небо, так что движение атмосферных ионов под действием электрического поля Земли ведет к разрядке Земли, которая заряжена отрицательно [2, 3, 136]. Над другой частью находятся кучевые облака, и протекающие в них процессы ведут к зарядке Земли. Представим некоторые параметры этой системы.

Заряд Земли составляет  $Q = R_{\oplus}^2 = 5.8 \times 10^5$  Кул [137, 138], что соответствует напряженности электрического поля у поверхности Земли, равной  $E_0 = Q/R_{\oplus}^2 = 130 \text{ В/м}$ , где  $R_{\oplus} = 6300 \text{ км}$  — радиус Земли. При этом потенциал Земли относительно окружающего ее пространства составляет  $U_0 = 240\text{--}300 \text{ кВ}$  [5]. Моделируя нижнюю часть атмосферы сферическим конденсатором, нижним электродом которого является поверхность Земли, и используя линейную зависимость напряженности электрического поля от высоты, а также считая напряженность электрического поля на верхнем электроде этого сферического конденсатора равной нулю, можно найти расстояние между электродами, решая уравнение Пуассона с использованием указанных условий. В результате получим для этого расстояния  $l$

$$L = 2U_0/E_0 \approx (5\text{--}6).$$

Отсюда следует, что процессы в атмосфере, ответственные за атмосферное электричество, про-

текают на высотах в несколько километров. Кроме того, плотность нескомпенсированной разности зарядов составляет  $\Delta N \approx 3 \text{ см}^{-3}$ .

В дополнение к этому, согласно измерениям, средняя плотность тока, разряжающего Землю, над сушей равна  $2.4 \times 10^{-16} \text{ А/см}^2$ , а над океанами она составляет в среднем  $3.7 \times 10^{-16} \text{ А/см}^2$  [115]. Это соответствует полному току разрядки Земли, проходящему через ее атмосферу и равному  $I = 1700 \text{ А}$  [137, 139]. Если в этом участвуют молекулярные ионы, образованные при ионизации атмосферного воздуха, то их подвижности близки и составляют примерно  $2 \text{ см}^2/(\text{В с})$  [115]. Это ведет к характерному времени разрядки Земли  $\tau = Q/I \approx 6 \text{ мин}$ . Процесс поддержания отрицательного заряда Земли осуществляется в результате электрического разряда между облаками и землей.

Совокупность электрических процессов в атмосфере, сопровождающихся протеканием электрического тока через атмосферу, составляет электрическую машину Земли, где атмосфера представляет собой глобальную электрическую сеть [1, 4, 136]. В этих процессах именно молнии в большей степени заряжают Землю отрицательно путем переноса электрического заряда от облаков к земле [4, 136, 139]. В принципе облака могут быть заряжены как отрицательно, так и положительно. При этом согласно измерениям число молний, переносящих отрицательный заряд на землю, в  $2.1 \pm 0.5$  раза превышает число молний, переносящих положительный заряд [140], а отношение отрицательного тока на землю к положительному составляет  $3.2 \pm 1.2$  [140].

Конденсированная атмосферная вода может находиться в разных агрегатных состояниях. Наряду с жидкими каплями и ледяными частицами атмосферная вода может содержать снежинки или аморфную снегообразную фазу, а также смесь снега и воды. Существенно, что все эти формы агрегатных состояний могут сосуществовать одновременно на высотах в несколько километров, на которых температура воздуха находится в пределах от 0 до  $-20^\circ\text{С}$ . Тогда столкновение с участием двух частиц в разном агрегатном состоянии, как это впервые экспериментально наблюдалось в 1957 г. [141], может привести к переходу заряда от одной частицы к другой. Действительно, рассматривая воду как слабый электролит, содержащий положительные  $\text{H}_3\text{O}^+$  и отрицательные ионы  $\text{OH}^-$ , можно представить процесс зарядки частиц как переход ионов через границу раздела во время контакта частиц. Это означает, что после столкновения одна из частиц содержит избыток ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а другая частица — избыточное количество ионов  $\text{OH}^-$ . Подобным образом переход заряда происходит при столкновении частиц

воды с поверхностью. В частности, это происходит при столкновении снежинок с проводами самолета, что вызывает электрический разряд.

Если одна из сталкивающихся частиц находится в твердом состоянии, зарядку частиц можно связать с образованием дефектов в твердом состоянии, которые несут заряд. При этом зарядка частиц воды может происходить также в процессах их роста и испарения. Как следует из экспериментов [142], избыток ионов  $\text{OH}^-$  наблюдается в процессе роста капли, а избыток ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  образуется в процессе сублимации. Наибольшее значение для рассматриваемых процессов зарядки имеет столкновение частиц льда и частиц, состоящих из смеси снега и воды [143]. Именно этот процесс наблюдается в облаках. Однако рассмотренные процессы образования заряженных аэрозольных недостаточны для создания электрического поля в атмосфере, т.е. за атмосферное электричество, поскольку для этого необходимо разделение положительного и отрицательного зарядов в атмосфере.

Отметим, что существенный скачок в понимании физики атмосферного электричества был сделан примерно в пятидесятых годах прошлого века, видимо, в связи с развитием авиации. Это вызвало большой круг измерений и исследований по атмосферному электричеству, что, в частности, нашло отражение в соответствующих монографиях [137, 139, 144–146], и примерно то же состояние этой проблемы отвечает настоящему времени. Это понимание проблемы используется в проводимом далее анализе. Примем во внимание, что наряду с падением отрицательно заряженной капли воды под действием ее веса имеет место ее дрейф вверх под действием электрического поля Земли. При этом скорость падения пропорциональна  $r^2$ , а скорость дрейфа капли в электрическом поле обратно пропорциональна  $r$  — радиусу капли. Отсюда получим критерий движения вниз однократно заряженной капли, который имеет место, если радиус капли превышает величину [115]  $r > 0.4 \text{ мкм}$ .

Для получения верхнего предела примем во внимание, что электрический ток в атмосфере является вторичным явлением по отношению к циркуляции атмосферной воды. Принимая электрический ток, проходящий через атмосферу, равным  $I = 1700 \text{ А}$ , а массу переносимой воды в единицу времени  $dM/dt = 1.5 \times 10^{13} \text{ г/с}$ , получим для удельной величины переносимого заряда по отношению к массе переносимой воды (в Кул/к)

$$\xi = \frac{I}{dM/dt} = 1.3 \times 10^{-10}. \quad (69)$$

Очевидно, в элементарном акте переноса заряда в результате падения заряженных капель в кучевом облаке превышает эту величину. Действительно,

взяв характерный заряд капли в кучевом облаке равным  $Z'$  [117], а характерный радиус капли  $r = 8$ , получим для этого отношения

$$\xi = \frac{Ze}{m} = 2 \times 10^{-9}. \quad (70)$$

По мере падения во время грозы капля захватывает молекулы воды в пересыщенном воздухе, так что параметр  $\xi$  уменьшается. Очевидно, разбавление объединяемых одинаково заряженных капель продолжается до тех пор, пока параметр  $\xi$  превышает величину, определяемую формулой (69). Поэтому по мере выпадения дождя для радиуса капель должен выполняться критерий [115] (в мкм)

$$\frac{r}{Z^{1/3}} < 20. \quad (71)$$

Однако по мере падения температура окружающего воздуха увеличивается, что приводит к стеканию заряда с большой капли. В результате капли быстро растут и выпадают на землю, достигая миллиметровых размеров. При этом заряд в виде молекулярных отрицательных ионов остается на нижней границе облаков. Впоследствии он переходит на землю при развитии молнии. Как следует из характера протекающих процессов, существенную роль в формировании электрических полей играют вертикальные перемещения воздуха и зарядов [147].

**4.2. Космические лучи как источник ионизации атмосферы.** Электрические процессы в воздухе начинаются с образования заряженных частиц в ней в результате ионизации воздуха. Этот процесс реализуется при разном воздействии на атмосферный воздух. Источником ионизации в атмосфере Земли являются космические лучи как солнечного, так и галактического происхождения. В лабораторных условиях ионизация воздуха происходит под действием электрического поля или лазерного излучения. Однако во всех случаях, если не поддерживать ток высокой плотности, электроны за короткое время, измеряемое в наносекундах, образуют отрицательные ионы (например, [148, 149]). Это отражается на характере процессов в атмосферном воздухе, в том числе в самой атмосфере. Наиболее ярким и наиболее изученным электрическим явлением в атмосфере является молния, которая достаточно полно исследована экспериментально в момент ее реализации [150–152, 154], что позволило составить физическую картину данного явления [151, 153]. Молния как физическое явление представляет собой прохождение импульсов электрического тока под действием электрического поля, напряженность которого на два порядка ниже пробойного. Поэтому молния как волна ионизации представляет собой самосогласованную плазму, распространение которой сопровождается пространственным перераспределением электрического поля, напря-

женность которого на фронте волны превышает пробойное.

Одной из проблем атмосферного электричества является характер взаимодействия ионизированного газа с высокоэнергетическими электронами, которые образуются под действием космических лучей в атмосфере. Действие любого мощного источника ионизации в газовой среде может быть сведено к действию высокоэнергетических первичных электронов с их заданным распределением энергии. В процессе взаимодействия быстрых электронов с молекулами газа происходит последовательная потеря энергии первичными электронами и образование вторичных электронов, так что спектр электронов изменяется. В результате функция распределения электронов по энергиям, т.е. спектр электронов, определяется скоростью элементарных электронных процессов столкновения с молекулами. Последовательное и точное определение скоростей электронных процессов оказывается достаточно сложной и трудоемкой задачей, требующей численного исследования [155]. Это обусловлено тем, что спектр электронной деградации представляет собой сильно неравновесное распределение, зависящее как от сечений многочисленных столкновений элементарных электронов с молекулами, так и от состава атмосферы, который может изменяться по мере движения вниз, начиная с ионосферы.

Виктор Гесс был одним из тех, кто показал, что ионизация атмосферы происходит под действием внешнего источника. Он поднял электроскопы на воздушном шаре. В 1911 г. его воздушный шар достиг высоты около 1100 м, но Гесс не обнаружил существенных изменений для степени ионизации атмосферного воздуха по сравнению с наблюдаемым на уровне земли. Однако 7 августа 1912 г. в последнем из семи полетов того года Гесс совершил подъем на высоту 5600 м. Там он обнаружил, что скорость ионизации примерно в три раза выше, чем на уровне моря. Отсюда он пришел к выводу, что радиация проникает в атмосферу сверху [156]. При этом ранний полет не обнаружил заметного падения во время частичного солнечного затмения. Отсюда можно вывод, что источник ионизации атмосферы, который впоследствии получил название космических лучей, может быть не связан с Солнцем. Фактически Гесс открыл естественный источник частиц высоких энергий, которые могут иметь как солнечное, так и галактическое происхождение.

Этому предшествовали измерения ионизации приземной атмосферы, которые проводились в начале 20-го в. разными методами. При этом на неболших высотах ионизация атмосферного воздуха, исследуемая в этих экспериментах, связывалась с радиоактивностью почвы, что подтверждалось соответствующими измерениями. Например, согласно измерениям Мак Леннона и Бартона, 5 см

свинца уменьшало скорость ионизации в атмосфере на 30%, что свидетельствовало о высокой энергии частиц, вызывающих ионизацию воздуха. Последующие исследования показали, что радиоактивность почвы определяет ионизацию воздуха при малых высотах. Важной стадией на пути открытия космических лучей было измерение скорости ионизации атмосферы на Эйфелевой башне Т. Вульфом на основе усовершенствованного им электроскопа. Было установлено, что скорость ионизации атмосферы у поверхности земли вдвое больше, чем в верхней точке Эйфелевой башни на высоте 300 м, тогда как, согласно оценкам, основанным на ионизации под действием радиоактивности земли, это отношение должно быть на порядок больше.

Источником ионизации в приземных областях атмосферы является радиоактивность земли в соответствии с первоначальной версией, и поэтому скорость ионизации в приземной атмосфере зависит от метеорологических условий. Характерная скорость ионизации воздуха вблизи поверхности Земли составляет  $4\text{--}8\text{ см}^{-3}\text{ с}^{-1}$ , хотя вблизи поверхности земли с повышенной радиоактивностью скорость ионизации воздуха достигает величины  $10\text{ см}^{-3}\text{ с}^{-1}$ . Скорость ионизации воздуха вблизи поверхности океана, где ионизация определяется только космическим излучением, эта величина составляет примерно  $2\text{ см}^{-3}\text{ с}^{-1}$ . В приземных областях атмосферы, находящихся над сушей, ионизация атмосферного воздуха определяется как  $\gamma$ -излучением, так и  $\alpha$ -частицами, которые создаются почвой и камнями. При этом скорость ионизации воздуха может достигать  $\sim 4\text{ см}^{-3}\text{ с}^{-1}$  на высотах до 200–300 м [157], а  $\alpha$ -частицы образуются в результате распада ядер радона  $\text{Rn}_{222}$ , что ведет к скорости ионизации воздуха порядка  $3\text{ см}^{-3}\text{ с}^{-1}$  на высотах до 200–300 м [157]. Тем самым ионизация воздуха в приземной атмосфере определяется ее радиоактивностью.

Максимальная скорость ионизации атмосферного воздуха под действием космических лучей наблюдается на высотах 11–15 км и соответствует так называемому максимуму Плотцера. Она составляет  $30\text{--}40\text{ см}^{-3}\text{ с}^{-1}$  [158, 159]. Полная скорость ионизации воздуха, приходящаяся на единицу площади поверхности Земли, равна  $4.5 \times 10^7\text{ см}^{-2}\text{ с}^{-1}$  [160]. Отношение этих величин определяет характерную область высот атмосферы  $h \sim 10\text{ км}$ , которая дает основной вклад в ионизацию воздуха. Поскольку в данной области высот характерная плотность молекул воздуха составляет  $N \sim 10^{18}\text{--}10^{19}\text{ см}^{-3}$ , это позволяет оценить характерное сечение ионизации молекул воздуха космическими лучами как  $10^{-24}\text{--}10^{-25}\text{ см}^2$ .

Такой же порядок величины соответствует ядерному процессу с участием протона и ядра атома

азота, взаимодействие между которыми носит короткодействующий характер. При высоких энергиях протона процессы столкновения протона с ядром азота носят каскадный характер [161], так что энергия налетающего протона делится между несколькими образующимися частицами, которые далее взаимодействуют более эффективно с молекулами воздуха. Поскольку нуклоны, составляющие космические лучи, полностью ионизованы, их проникновение в атмосферу Земли требует энергии частиц порядка 10 ГэВ, которая позволяет преодолеть магнитное поле Земли.

Подводя итоги проведенному анализу, имеем, что космические лучи проявляются как поток материи в атмосферу Земли, который фиксируется на основании производимой ими ионизации молекул атмосферного воздуха на высотах порядка 10 км в областях верхней тропосферы и нижней стратосферы. На первой стадии вхождения космических лучей в атмосферу, которые в основном содержат быстрые протоны, эти протоны создают ионизацию атмосферного воздуха. При этом расчеты показывают, что спектр электронов не зависит от начальной энергии первичных частиц, если их энергия превышает 300 эВ [155].

**4.3. Ионы в атмосфере.** Казалось бы, проблема космических лучей [161–163] далека от проблем ионизации в атмосферном воздухе, поскольку энергии соответствующих им процессов различаются на несколько порядков величины. Тем не менее образование атмосферных ионов в атмосфере Земли происходит под действием космических лучей, которые в основном состоят из протонов. Этот процесс носит специфический характер, поскольку магнитное поле Земли препятствует проникновению протонов и нейтронов низких энергий в атмосферу Земли, исключая область вблизи магнитных полюсов Земли. В частности, протоны, как наиболее распространенная нуклонная компонента космического излучения, могут достигнуть поверхности Земли в районе экватора, если их энергия превышает  $R_c = 14\text{ ГэВ}$  [164]. В то же время быстрые заряженные частицы слабо взаимодействуют с атмосферой в результате кулоновского взаимодействия с электронами молекул воздуха. Поэтому протоны с энергией выше 300 МэВ достигают поверхности Земли [26, 27], и их энергия в малой степени тратится на ионизацию атмосферного воздуха, причем настолько, насколько выше их энергия.

Поэтому основной канал взаимодействия нуклонов высоких энергий, которые проникают в атмосферу Земли, с молекулами воздуха связан с ядерными реакциями. В частности, ядерная реакция протона с ядром азота при высоких энергиях столкновения носит каскадный характер [161]. В результате этого процесса энергия налетающего протона делится между несколькими образующимися частицами, которые далее взаимодействуют

более эффективно с молекулами воздуха. Последующее кулоновское взаимодействие вторичных частиц ядерных реакций с электронными оболочками молекул воздуха приводит к ионизации. В результате начальная энергия быстрого протона в большой степени тратится на ионизацию воздуха.

Современная информация позволяет детально проанализировать отдельные стадии рассматриваемого явления, в частности, разобраться в характере процесса ионизации атмосферы под действием космических лучей [26, 158, 159, 164], что позволяет выполнить более точные оценки. Далее отрицательный заряд микрокапли воды объясняется в книге [145] поляризацией капли. На самом деле это неверно, и процесс зарядки микрокапли может быть связан со столкновением с другой частицей [141] или же создается как в кластерной плазме [8] в результате прилипания к ней заряженных атомных частиц — электронов и ионов.

Основные стадии атмосферного электричества включают в себя создание и перенос электрического заряда в атмосфере. Определенной стадией этого явления представляется зарядка Земли как результат падения заряженных микрокапель воды и ее разрядка за счет тока ионов, создаваемых космическими лучами. К этому добавляется зарядка Земли под действием молний. На самом деле можно было бы обойтись без последней стадии, и тогда бы Земля заряжалась в результате падения на ее поверхность заряженных микрокапель. Такой перенос может осуществляться в зимнее время, т.е. когда температура Земли, выраженная в градусах Цельсия, отрицательна. При положительных температурах более эффективным является перенос электричества от облаков на Землю как результат электрического пробоя атмосферы, т.е. под действием молний. Конечно, такая грубая схема не исчерпывает разнообразных особенностей рассматриваемого явления, но она дает физическую картину атмосферного электричества.

Для атмосферного электричества принципиальное значение имеет стадия циркуляции воды в атмосфере, когда происходит разделение заряда в атмосфере и создается электрическое поле в ней. Как следует из предшествующего анализа, разделение заряда в атмосфере является результатом падения одноименно заряженных капель воды, характерный размер которых составляет примерно 10 мкм. Этот процесс протекает в кучевом облаке, где удельная масса атмосферной воды максимальна, и в конечном итоге приводит к накоплению отрицательного заряда в нижней части облака на высоте 2–4 км, тогда как в его верхней части на высоте нескольких километров выше сосредоточен положительный заряд. Далее, отрицательный заряд переносится на поверхность Земли посредством молний, и таким образом создается электрическая цепь в сферическом конденсаторе Земли [1, 4, 136], причем ее нижним отрицательно заряженным электродом является поверхность Земли, а

верхним электродом — положительно заряженный слой атмосферы на высоте в несколько километров. Согласно классическому описанию, через эту цепь протекает электрический ток. Он переносится атмосферными ионами, которые образуются под действием космических лучей.

Оценим характерную плотность ионов в атмосфере на основе вышеприведенных значений средних плотностей атмосферных электрических токов, которые в среднем составляют  $2.4 \times 10^{-16}$  А/см<sup>2</sup> над сушей и  $3.7 \times 10^{-16}$  А/см<sup>2</sup> над океанами [137]. Это соответствует плотностям токов 1500 е/(см<sup>2</sup> с) и 2300 е/(см<sup>2</sup> с) для суши и океанов. В атмосфере могут существовать ионы разного сорта. Тем не менее подвижность типичных атмосферных ионов близка к величине 2 см<sup>2</sup>/(В с) [115]. Тогда средняя напряженность электрического поля в спокойной атмосфере  $E = 1.3$  В/см вызывает перемещение отрицательных ионов вверх, а положительных вниз с дрейфовой скоростью ионов  $w = 2.6$  см/с. Используя приведенные значения для плотности атмосферных токов, получим плотность ионов над сушей, равную  $N_i = 300$  см<sup>-3</sup>, а над океанами она равна  $N_i = 400$  см<sup>-3</sup>. Эти цифры относятся к молекулярным ионам, которые вносят основной вклад в электрический ток спокойной атмосферы. Поскольку гибель ионов в атмосфере происходит в результате рекомбинации положительных и отрицательных ионов и к моменту рекомбинации ионы покрываются “шубой” из прилипающих к ней молекул, подвижность ионов в атмосферном воздухе ниже, а плотность ионов ниже приведенных значений.

Приведем другой способ оценки плотности атмосферных ионов. Максимальная плотность ионов и скорость ионизации атмосферного воздуха наблюдается на высотах 11–15 км, где скорость ионизации воздуха составляет примерно 30 см<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup> [159]. Скорость ионизации колонны атмосферного воздуха, т.е. приходящаяся на единицу площади поверхности Земли, равна  $4.5 \times 10^7$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> [160]. Отношение этих величин дает характерную область высот атмосферы  $h \sim 10$  км, вносящих основной вклад в ионизацию воздуха в результате прохождения космических лучей через атмосферу.

Кроме того, плотность ионов на высотах 11–15 км с максимальной скоростью ионизации составляет  $N_i \approx 6 \times 10^3$  см<sup>-3</sup>, что отвечает коэффициенту рекомбинации ионов  $\alpha \approx 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/с, как это следует из уравнения баланса для плотности ионов  $N_i$

$$\frac{dN_i}{dt} = M - \alpha N_i^2, \quad (72)$$

где  $M$  — скорость ионизации атмосферы. Эти величины несколько выше приведенных оценок на основании подвижности ионов в атмосферном воздухе. Отсюда имеем также, что характерное

время жизни иона оценивается как  $\tau \approx 3$  мин относительно рекомбинации. За это время ион проходит путь порядка сотни метров, т.е. образование ионов происходит на всех высотах тропосферы выше облаков. К сказанному добавим переменчивость интенсивности галактических и солнечных космических лучей, вызывающих ионизацию атмосферы [164].

Отметим, что изменчивость интенсивности космических лучей в атмосфере может характеризовать изменения климата. Эта проблема вызывает серьезные дискуссии [165–168]. Хотя в результате этих дискуссий практическое значение зависимости климата от интенсивности космических лучей не было надежно выяснено, высокий уровень соответствующих исследований, который был инициирован работой [166], привел к пониманию ряда аспектов данной проблемы. В частности, согласно этим исследованиям корреляция между интенсивностью космических лучей и степенью покрытия поверхности Земли облаками на их нижнем ярусе наблюдалась примерно до 1995 г., тогда как в последующем эта корреляция прекратилась. Возможно, это связано с загрязнением атмосферы, в результате которой в атмосферу инжектируются дополнительные ядра конденсации для атмосферной воды.

Образующиеся ионы перемещаются не только в вертикальном направлении под действием атмосферного поля, но также и в горизонтальном направлении в результате конвективной диффузии и за счет горизонтального ветра. Характерное расстояние для такого перемещения составляет  $l \sim \sqrt{2D_L\tau} \sim 40$  м. При этом, оценивая энергию космического протона в десятки ГэВ, находим, что от одного космического протона образуется порядка  $10^9$  ионов, которые приходятся на объем размера порядка метра. Поскольку этот размер мал по сравнению со временем перемещения ионов на это расстояние за счет диффузионного распространения ионов, имеем, что атмосферные ионы, образующиеся за счет энергии данного быстрого нуклона, перемещаются в пространстве с ионами, образующимися от распада других нуклонов.

Выше при анализе атмосферных процессов с участием ионов рассматривались области атмосферы, где капли или частицы отсутствуют. Далее исследуем ионные процессы внутри кучевого облака с параметрами микрокапель согласно (51). В области кучевого облака уравнение баланса для плотности ионов имеет следующий вид вместо уравнения (72):

$$\frac{dN_i}{dt} = M - \alpha N_i^2 - 4\pi D_i r N_d N_i, \quad (73)$$

где  $r$  – радиус микрокапли,  $D_i$  – коэффициент диффузии ионов в атмосферном воздухе,  $N_d$  – плотность капель. Принимая, согласно [115], подвижность ионов в атмосфере Земли равной  $2 \text{ см}^2/(\text{В с})$

и воспользовавшись соотношением Эйнштейна, получим для коэффициента диффузии ионов в атмосферном воздухе  $D_i \approx 0.05 \text{ см}^2/\text{с}$  в приповерхностных слоях воздуха и  $D_i \approx 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$  на высоте 5–6 км. Отсюда получим для характерной плотности молекулярных ионов на высоте 5–6 км  $N_i \sim 80 \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, рекомбинация молекулярных ионов внутри кучевого облака происходит слабее, чем прилипание положительно и отрицательно заряженных молекулярных ионов к микрокаплям воды.

Прилипание атмосферных ионов к микрокапле воды определяет заряд капли. Выше мы считали подвижности положительных и отрицательных ионов одинаковыми. В реальности их величины, как и значения коэффициентов диффузии присутствующих в атмосфере ионов, зависят от сорта ионов и также близки. Примем для определенности, что коэффициент диффузии отрицательных ионов выше, чем положительных. Тогда поток отрицательных ионов на поверхность капли превышает поток положительных ионов, и чтобы выровнять потоки, капля заряжается отрицательно. Ее заряд  $Z$ , выраженный в единицах элементарных зарядов, составляет [7, 115]

$$Z = \frac{rT \Delta D}{e^2 D}. \quad (74)$$

Здесь  $\Delta D$  – разность коэффициентов диффузии для отрицательных и положительных молекулярных ионов в атмосфере,  $D$  – их среднее значение. Для определенности примем в последующих оценках  $\Delta D/D = 0.2$ .

Отметим, что формула (73) основана на формуле Смолуховского [129] для прилипания молекулы или иона к макроскопической частице. Согласно этой формуле, ассоциация частиц имеет место при их контакте при столкновении частиц. Однако при прилипании иона к заряженной макроскопической частице другого знака зарядом  $Z$  константа ассоциации дается формулой Ланжевена

$$k_{as} = 4\pi e K_i Z. \quad (75)$$

Сравнение формул Смолуховского и Ланжевена показывает, что формула (74) справедлива при выполнении критерия

$$Z \ll \frac{rT}{e^2}. \quad (76)$$

Поскольку  $\Delta D \ll D$ , этот критерий выполняется.

При рассматриваемых условиях имеем для среднего времени установления равновесия  $\tau_Z$  для заряда капель воды, находящихся в атмосферном воздухе:

$$\tau_Z = \frac{T}{4\pi N_0 e^2 D}, \quad (77)$$

где  $N_0$  – средняя плотность атмосферных ионов, которая равна  $N_0 \sim 80 \text{ см}^{-3}$  при рассматриваемых условиях в соответствии с формулой (73). На ос-

новании этих формул выполним оценки для условий кучевого облака, находящегося на высоте 5–6 км, пренебрегая при этом падением микрокапель. Скорость ионизации воздуха под действием космических лучей составляет примерно  $10 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  [158, 159]. При этих условиях формула дает для среднего заряда микрокапель  $Z \approx 26$ , что практически совпадает с зарядом капли в кучевом облаке, которое следует из наблюдаемых времен жизни кучевого облака [26, 117]. Время установления зарядового равновесия в этом случае составляет  $\tau_Z \approx 150 \text{ с}$ . Отметим, что при неподвижном облаке такой режим не реализуется, поскольку плотность заряда, накопленного на каплях, значительно превышает плотность ионов. Для падающих капель, занимающих ограниченную область, этот заряд собирается с большого объема. Двигаясь к поверхности Земли, заряжаемые капли оставляют за собой слой ионов с нескомпенсированным зарядом. К этому добавим, что отношение переносимого заряда к массе падающих капель составляет  $Q/M = 2 \times 10^{-10} \text{ Кул/г}$  для переноса внутри кучевого облака, что превышает это отношение  $Q/M = 1.4 \times 10^{-10} \text{ Кул/г}$ , если считать, что перенос электрического тока в атмосфере является вторичным явлением по отношению к переносу воды через атмосферу.

При рассмотрении атмосферы как газа, содержащего ионы, отметим, что на первой стадии ионизации атмосферы космическими лучами создаются простые ионы, как положительные  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$ , так и отрицательные  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ . К этим ионам быстро прилипают находящиеся в атмосфере молекулы типа  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , и пока число таких молекул в составе образующегося комплексного иона невелико, их подвижность мало отличается от подвижности простых ионов. Далее по мере последующего прилипания молекул к иону, он превращается в кластерный ион нанометровых размеров [169]. В результате в атмосферном воздухе тропосферы присутствуют ионы разных размеров [170–175], начиная с простых ионов и кончая нанометровыми заряженными частицами. Тем не менее основной вклад в скорость прилипания ионов к микрокапле дают малые ионы с большей подвижностью.

Распределение ионов по сортам меняются в зависимости от температуры и примесей в атмосфере. Поэтому можно получить разную скорость прилипания положительно и отрицательно заряженных ионов к микрокапле воды в зависимости от условий атмосферы. Упрощая физическую картину процессов атмосферного электричества, считаем, что они заряжены отрицательно. Реально они могут быть заряжены положительно, хотя и реже. Таким образом, получаем, что условия прилипания ионов к падающей микрокапле воды могут быть разными и меняться по мере перемещения микро-

капли в нижние слои атмосферы. Поэтому проводимый анализ носит оценочный характер. При этом существенно, что процесс зарядки микрокапель протекает в движущемся воздухе. Действительно, при условиях проводимых оценок согласно формуле (74) после окончания процесса зарядки плотность заряда за счет микрокапель составляет порядка  $3 \times 10^3 \text{ е/см}^3$ , что примерно на три порядка величины превышает плотность заряда на каплях при неподвижном воздухе. Тем самым в процессе зарядки микрокапель атмосферный воздух, в котором они находятся, много раз обновляется благодаря ветрам, конвективному переносу воздуха и падению капель. При этом необходимо, чтобы падающие микрокапли находились в малой части объема, где протекает процесс. После окончания процесса зарядки образуется объем с избыточным положительным зарядом, плотность которого составляет порядка  $10 \text{ е/см}^3$ . По мере обновления ионов в результате ионизации атмосферного воздуха космическими лучами избыточный заряд сохраняется и уничтожается только под действием молний.

**4.4. Особенности атмосферного электричества.** Формулируя принципы атмосферного электричества, отметим, что современное понимание лежащих в основе этого явления физических процессов сложилось уже в середине прошлого века. Однако при анализе этого явления в настоящее время мы располагаем большей информацией, а также пониманием отдельных процессов электрической цепи атмосферы. Продемонстрируем это на примере анализа, приводимого в книге Я.И. Френкеля 1949 г. [145]. В этой книге использовалась аналогия облаков и коллоидных систем, так что электрический ток зарядки Земли является результатом падения заряженных капель размером 10 мкм. Эти капли заряжены отрицательно по аналогии с отрицательным зарядом капель в камере Вильсона. Добавим к этому, что ток атмосферных ионов, образованных под действием космических лучей, ведет к разрядке Земли, а молнии частично переносят заряд от облаков к Земле [139]. Однако, представив схему создания электрического поля Земли как результат разделения зарядов в результате падения отрицательно заряженных капель, Я.И. Френкель не мог ответить на вопрос, почему капли имеют только отрицательный заряд. Учитывая сказанное, получаем, что схема процессов атмосферного электричества, которую мы используем в настоящее время, была сформулирована более века назад. Однако, состояние электродинамики плазмы того времени не позволяет объяснить механизм разделения заряда в облаке.

Основываясь на наблюдательных данных для электрических свойств атмосферы, свяжем их с представленными выше оценками. Будем считать, что протяженность заряженного облака зна-

чительно превышает его толщину. Электрический потенциал предгрозового кучевого облака составляет 20–100 МВ [176]. Для характерной высоты облака 2–4 км это соответствует наблюдаемой напряженности электрического поля  $E = 200$  В/см. Для относительно тонкого заряженного слоя это дает для поверхностной плотности заряда облака (в  $e/\text{см}^2$ )

$$\Sigma = E/(4\pi) = 1 \times 10^8.$$

Поскольку для проводимых оценок плотность отрицательного заряда на микрокаплях составляет  $\sim 3 \times 10^4$   $\text{см}^{-3}$ , толщина отрицательно заряженного слоя оказывается порядка  $h \sim 300$  м. Положительный заряд находится над отрицательным и размазан по пространству большего объема. Поскольку разделение зарядов происходит в результате гравитационного падения микрокапель, имеем, что данная толщина заряженного слоя устанавливается за время падения микрокапель  $\tau$  на указанную высоту и составляет  $\tau = h/v$ , где  $v$  – скорость падения капли. Отсюда можно получить, что формирование указанного заряженного слоя образуется за время порядка  $\tau \sim 1$  ч, если размер падающих капель составляет  $r \sim 30$  мкм, что соответствует скорости порядка 10 см/с.

Добавим к этому, что электрический заряд, который переходит на землю в результате одной вспышки молнии, составляет 4–5 Кул [150, 152, 177]. Этот заряд снимается с большой площади  $S \sim 30$  км<sup>2</sup>. Согласно данной оценке, электрический пробой атмосферы возможен, если размер облака измеряется километрами. Действительно, согласно наблюдаемым данным [138], возникновение молний возможно, если размер облака превышает 3 км. Казалось бы, это ведет к противоречию, поскольку перераспределение заряда и электрического поля между отдельными вспышками молнии происходит за доли секунды при высокой скорости перемещения заряда. Эта ситуация требует объяснения и дополнительных исследований.

Выполненные оценки для разных параметров процессов, сопровождающих атмосферное электричество, дают детальное представление об этих процессах. Области, в которых находятся заряженные капли, крайне неоднородно распределены в пространстве в виде отдельных струй, сгустков или пятен. В этих областях сосредоточены заряженные капли, гравитационное падение которых создает электрический ток в атмосфере. Ионы другого знака, в основном положительные, вынесены за пределы области, занятой заряженными каплями, в результате переноса воздуха под действием вихрей, составляющих конвективное движение воздуха, а также за счет локального ветра. Эти потоки воздуха не захватывают микрокапли воды в силу их инертности. В результате формируется среда, где падающие отрицательно заряженные

микрокапли пространственно отделены от положительно заряженных ионов, находящихся в соседних областях атмосферы. В силу малой плотности атмосферные ионы, образующиеся под действием космических лучей, для образования конечного состояния этой среды с заметным разделением зарядов, которые способны вызвать электрический пробой атмосферы, необходимо прокачать через область, занятую заряженными микрокаплями. Объем воздуха в этой области в несколько раз превышает объем области заряженных капель.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы отдельные аспекты атмосферного электричества. Сама схема атмосферного электричества имеет долгую историю. В рамках общей схемы Земля заряжена отрицательно, а атмосферу удобно разделить на две части с разным характером электрических процессов. В первой части атмосфера, в которой реализуется “электрическая машина Земли”, покрывает основную часть поверхности Земли и отвечает “ясному небу”. В этой спокойной части атмосферы происходит разрядка Земли, вызываемая током атмосферных ионов под действием электрического поля Земли. Сами атмосферные ионы образуются в результате ионизации атмосферного воздуха под действием космических лучей.

Характер работы электрической машины Земли был сформулирован в начале двадцатого века. В середине двадцатого века была также сформулирована схема второй части атмосферного электричества, связанная с зарядкой Земли. Совокупность процессов, приводящих к зарядке Земли, происходит с участием кучевых облаков, которые покрывают небольшую часть поверхности Земли, но включают заметную или основную часть конденсированной воды. Конденсированная вода присутствует в атмосфере, главным образом, в виде микрокапель. Получая заряд одного знака и двигаясь по направлению к поверхности Земли, эти микрокапли создают электрическое поле. На определенных высотах атмосферы микрокапли теряют заряд из-за повышенной температуры, так что атмосферные заряды приобретают высокую подвижность. Отрицательный заряд нижнего края кучевого облака индуцирует положительный заряд на находящейся под ним поверхностью Земли. Электрический пробой атмосферного воздуха с образованием молний вызывает частичный переход отрицательного заряда на поверхность Земли. Тем самым грозовые процессы протекают с участием кучевых облаков.

Молния является наиболее полно исследованной стадией атмосферного электричества. В настоящее время существует достаточно полная физическая картина этого явления. Опыт изу-

чения молнии показывает, что физика этого явления принципиально отличается от электрического пробоя в газах в лабораторных системах. Что касается других аспектов атмосферного электричества, то во многом понимание этого явления носит схематический характер. В данном обзоре более детально исследована стадия атмосферного электричества, связанная с зарядкой микрокапель воды и разделением заряда в атмосфере. Классическим механизмом зарядки микрокапель является столкновение частиц воды, находящихся в разных агрегатных состояниях. Под действием контактного потенциала, возникающего на границе сталкивающихся частиц, происходит частичное перетекание заряда от одной сталкивающейся частицы к другой. Этот механизм ответственен за зарядку предметов, находящихся в атмосфере, в частности самолетов, но не может привести к разделению заряда, поскольку скорости падения микрокапель, снежинок и града одного порядка величины.

Рассмотренный в данном обзоре механизм зарядки микрокапель, который реализуется в плазме и связан с разной скоростью прилипания положительных и отрицательных ионов к микрокаплям, обеспечивает разделение заряда в атмосфере и создание электрического поля в кучевом облаке. Этот механизм осуществляется при развитии атмосферного электричества. Однако он затратный и при существующей скорости ионизации атмосферы под действием космических лучей протекает медленно. Проведенный анализ показывает, что зарядка микрокапель воды происходит одновременно с их ростом в кучевом облаке. Именно одинаковый заряд растущих капель замедляет скорость их роста в кучевом облаке. Более того, рост микрокапель воды в кучевом облаке останавливается на определенной стадии. Если убрать этот заряд, микрокапли кучевого облака превратятся в капли дождя в течение минут.

Такой процесс протекает на стадии начала грозы, когда заряд стекает с поверхности микрокапель, которые быстро растут и создают дождь. Эта стадия атмосферного электричества понимается наиболее слабо. В частности, остается загадкой, как электрическое поле кучевого облака на расстоянии порядка километра перестраивается за времена порядка долей секунд в грозовую погоду при развитии молнии. К этому следует добавить, что при анализе электрических процессов в кучевом облаке они считались протекающими в однородной среде. Однако в силу природы процессов зарядки и ионизации воздуха под действием космических лучей эти процессы протекают в неоднородной системе. Плазма кучевого облака состоит из отдельных областей, сгустков, ключев, в которых заряд разделен. Это усугубляет детальное понимание атмосферного электричества как физического явления. Данный обзор подводит итог

определенной стадии этого понимания и ставит задачи для продвижения по этой линии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simpson G.C.* Normal Electrical Phenomena of the Atmosphere // *Mon. Weather Rev.* 1906. V. 34. P. 16.
2. *Wilson C.T.R.* Investigations on X-Rays and  $\beta$ -Rays by the Cloud Method // *Proc. Roy. Soc.* 1916. V. 92A. P. 555.
3. *Wilson C.T.R.* On a Method of Making Visible the Paths of Ionising Particles through a Gas // *Proc. Roy. Soc.* 1925. V. 37A. P. 32D.
4. *Wilson C.T.R.* A Mechanism to Explain the Generation of Earthquake Lights // *J. Franklin Inst.* 1929. V. 208. P. 1.
5. *Williams E.R.* The Global Electrical Circuit: A Review // *Atmos. Res.* 2009. V. 91. P. 140.
6. *Arendt P., Kallmann H.* Über den Mechanismus der Aufladung von Nebelteilchen // *Zs. Phys.* 1926. Bd. 35. S. 421.
7. *Smirnov B.M.* Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas. N.Y.: Springer, 1999. 280 p.
8. *Смирнов Б.М.* Кластерная плазма // *УФН.* 2000. Т. 170. С. 495.
9. *Braham R.* The Water and Energy Budgets of the Thunderstorm and Their Relation to Thunderstorm Development // *J. Meteorol.* 1952. V. 9. P. 227.
10. U.S. Standard Atmosphere. Washington: U.S. Government Printing Office, 1976. 227 p.
11. *Smirnov B.M.* Global Atmospheric Phenomena Involving Water. Switzerland: Springer Atmospheric Series, 2020. 220 p.
12. *Smirnov B.M.* Transport of Infrared Atmospheric Radiation. Berlin: de Gruyter, 2020. 250 p.
13. *Houghton J.T.* The Physics of Atmospheres. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1977. 340 p.
14. *Iribarne J.V., Cho H.P.* Atmospheric Physics. Dordrecht: Reidel Publ., 1980. 203 p.
15. *Fleagle R.G., Businger J.A.* Introduction to Atmospheric Physics. San Diego: Acad. Press, 1980. 432 p.
16. *Goody R.M., Yung Y.L.* Principles of Atmospheric Physics and Chemistry. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1995. 519 p.
17. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. N.Y.: Wiley, 1998. P. 1152.
18. *Andrews D.G.* An Introduction to Atmospheric Physics. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 2000. 249 p.
19. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics. Hoboken: Wiley, 2006. 1225 p.
20. *Walace J.M., Hobbs R.* Atmospheric Science. An Introductory Survey. Amsterdam: Elsevier, 2006. 488 p.
21. *Ambaum M.H.P.* Thermal Physics of the Atmosphere. Oxford: Wiley-Blackwell, 2010. 239 p.
22. *Salby M.L.* Physics of the Atmosphere and Climate. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 2012. 717 p.
23. *Lagzi I. et al.* Atmospheric Chemistry. Budapest: Institute of Geography and Earth Science, 2013. 201 p.
24. *Caballero R.* Physics of the Atmosphere. Bristol: IOP Publ., 2014. 132 p.
25. *Hartmann D.L.* Global Physical Climatology. Amsterdam: Elsevier, 2016. 485 p.
26. *Smirnov B.M.* Microphysics of Atmospheric Phenomena. Switzerland: Springer Atmospheric Series, 2017. 252 p.

27. *Смирнов Б.М.* Физика глобальной атмосферы. Долгопрудный: Интеллект, 2017. 251 с.
28. *Visconti G.* Fundamentals of Physics and Chemistry of the Atmosphere. Switzerland: Springer Nature, 2020. 804 p.
29. *Ter Haar D., Wergeland H.* Elements of Thermodynamics. Reading: Addison-Wesley, 1967, 160 p.
30. *Kubo R.* Thermodynamics. Amsterdam: North Holland, 1968. 292 p.
31. *Kittel C., Kroemer H.* Thermal Physics. N.Y.: Wiley, 1980. 502 p.
32. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1972. 720 с.
33. *Smirnov B.M.* Reference Data on Atomic Physics and Atomic Processes. Heidelberg: Springer, 2008. 173 p.
34. *McEwan M.J., Phillips L.N.* Chemistry of the Atmosphere. London: Edward Arnold, 1975. 376 p.
35. *Einstein A.* Über die von der molecularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen // *Ann. Phys.* 1905. V. 17. P. 540.
36. *Einstein A.* Zur Theorie der Brownschen Bewegung // *Ann. Phys.* 1906. V. 19. P. 549.
37. *Einstein A.* Elementary Theory der Brownschen Bewegung // *Ann. Phys.* 1908. V. 14. P. 235.
38. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Физматлит, 1986. 734 с.
39. *Shiklomanov I.A.* In: Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources / Ed. P.H. Gleick. Oxford: Oxford Univ. Press, 1993. P. 13.
40. Atmosphere of the Earth. <http://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere-of-Earth>
41. Water Circle in the Atmosphere. <http://water.usgs.gov/edu/watercycleatmosphere.html>
42. *Baumgartner A., Reichel E.* The World Water Balance: Mean Annual Global, Continental and Maritime Precipitation, Evaporation and Run-Off. Amsterdam: Elsevier, 1975. 179 p.
43. Water Circulation. <http://en.wikipedia.org/wiki/water-circle>
44. Measurements of Atmospheric Water. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/iadv/graph.php-code=H1H.program=wap.type=vp>
45. Balloon Measurements of Water Profiles. <https://en.wikipedia.org/wiki/Weather-balloon>
46. Observations of Atmospheric Water. <https://public.wmo.int/en/resources/bulletin/observing-water-vapour>
47. Monthly Data for Atmospheric CO<sub>2</sub> Concentration. <https://www.co2.earth/monthly-co2>
48. Atmospheric CO<sub>2</sub> Data from Mauna Loa Observatory. <https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/trends/co2/mauna-loa-co2>
49. *Keeling Ch.D.* The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the Atmosphere // *Tellus.* 1960. V. 12. P. 200.
50. *Keeling Ch.D., Bacastow R.B., Bainbridge A.E. et al.* Interannual Variability in the North Atlantic Ocean Carbon Sink // *Tellus.* 1976. V. 28. P. 538.
51. *Keeling C.D.* Atmospheric Carbon Dioxide in the 19th Century // *Science.* 1978. V. 202. P. 4372.
52. *Bacastow R.B., Keeling Ch.D., Whorf T.P.* Atmospheric Carbon Dioxide, the Southern Oscillation, and the Weak 1975 El Nino // *J. Geophys. Res.* 1985. V. 90. P. 10529.
53. *Keeling Ch.D.* Climate Change and Carbon Dioxide: An Introduction // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 1997. V. 94. P. 8273.
54. *Keeling Ch.D., Whorf T.P.* The 1,800-year Oceanic Tidal Cycle: A Possible Cause of Rapid Climate Change // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2000. V. 97. P. 3814.
55. *Clark D.A., Piper S.C., Keeling Ch.D., Clark D.B.* Tropical Rain Forest Tree Growth and Atmospheric Carbon Dynamics Linked to Interannual Temperature Variation During 1984–2000 // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2003. V. 100. P. 5852.
56. Electromagnetic Absorption by Water. <https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic-absorption-by-water>
57. Water Vibrational Spectrum. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/water-vibrational-spectrum>
58. *Platt C.M.R.* Absorption of Infrared Radiation in Atmosphere // *Quart. J. Roy. Meteorolog. Soc.* 1976. V. 102. P. 553.
59. *Twomey S.* The Nuclei of Natural Cloud Formation Part II: The Supersaturation in Natural Clouds and the Variation of Cloud Droplet Concentration // *Geophys. Pure Appl.* 1959. V. 41. P. 227.
60. *Twomey S.* Atmospheric Aerosols. Amsterdam: Elsevier, 1977. P. 302.
61. *Hansen J.E., Johnson D., Lacis A. et al.* Climate Impact of Increasing Atmospheric Carbon Dioxide // *Science.* 1981. V. 213. P. 957.
62. *Hansen J.E., Sato M.* Trends of Measured Climate Forcing Agents // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2001. V. 98. P. 14778.
63. *Hansen J.E., Ruedy R., Sato M., Lo K.* Global Surface Temperature Change // *Rev. Geophys.* 2010. V. 48. P. RG4004.
64. *Hansen J.E., Sato M., Ruedy R.* Perception of Climate Change // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2012. V. 109. P. 14726.
65. *Hansen J.E., Sato M., Ruedy R.* Climate Forcing Growth Rates: Doubling Down on Our Faustian Bargain // *Environ. Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 011006.
66. *Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D. et al.* Climate and Atmospheric History of the Past 420000 Years from the Vostok Ice Core, Antarctica // *Nature.* 1991. V. 399. P. 429.
67. *Jouzel J. et al.* Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800000 Years // *Science.* 2007. V. 317. P. 793.
68. *Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B. et al.* High-resolution Carbon Dioxide Concentration Record 650000–800000 Years Before Present // *Nature.* 2008. V. 453. P. 379.
69. Climate Sensitivity. <https://en.wikipedia.org/wiki/Climate-sensitivity>
70. Global Climate Report – May 2018. <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201805>
71. Global Climate Report – May 2019. <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201905>
72. *Smirnov B.M.* Global Energetics of the Atmosphere. Switzerland: Springer Atmospheric Series, 2021. 302 p.
73. *Smirnov B.M.* Greenhouse Effect in the Atmosphere // *EPL.* 2016. V. 114. P. 24005.
74. *Goody R.M.* Atmospheric Radiation: Theoretical Basis. London: Oxford Univ. Press, 1964. 416 p.
75. *Kondratyev K.Ya.* Radiation in the Atmosphere. N.Y.: Acad. Press, 1969. 912 p.
76. *McCartney E.J.* Absorption and Emission by Atmospheric Gases. N.Y.: Wiley, 1983. 380 p.

77. *Liou K.N.* An Introduction to Atmospheric Radiation. Amsterdam: Acad. Press, 2002. 598 p.
78. *Wendisch M., Yang P.* Theory of Atmospheric Radiative Transfer: A Comprehensive Introduction. Singapore: Wiley, 2012. 366 p.
79. *Modest M.F.* Radiative Heat Transfer. Amsterdam: Elsevier, 2013. 904 p.
80. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963. 632 с.
81. *Смирнов Б.М.* Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1972. 416 с.
82. *Смирнов Б.М.* Излучение газа над горячей поверхностью // ЖЭТФ. 2018. Т. 126. С. 446.
83. *Reif F.* Statistical and Thermal Physics. Boston: McGraw Hill, 1965. 201 p.
84. *Kirchhoff G., Bunsen R.* Chemical Analysis by Observation of Spectra // Annalen der Physik und Chemie. 1860. Bd. 110. S. 161.
85. *Смирнов Б.М.* Физика слабоионизованного газа. М.: Мир, 1980. 428 с.
86. *Smirnov B.M.* Physics of Ionized Gases. N.Y.: Wiley, 2001. 381 p.
87. *Смирнов Б.М.* Инфракрасное излучение в энергетике атмосферы // ТВТ. 2019. Т. 57. С. 609.
88. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Т. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
89. *Sobelman I.I.* Atomic Spectra and Radiative Transitions. Berlin: Springer, 1979. 306 p.
90. *Krainov V.P., Reiss H.R., Smirnov B.M.* Radiative Processes in Atomic Physics. N.Y.: Wiley, 1997. 298 p.
91. *Крайнов В.П., Смирнов Б.М.* Квантовая теория излучения атомных частиц. Долгопрудный: Интеллект, 2015. 293 с.
92. *Krainov V.P., Smirnov B.M.* Atomic and Molecular Radiative Processes. Switzerland: Springer Nature, 2019. 273 p.
93. *Simeckova M., Jacquemart D., Rothman L.S. et al.* Einstein A.-coefficients and Statistical Weights for Molecular Absorption Transitions in the HITRAN Database // JQSRT. 2006. V. 98. P. 130.
94. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C. et al.* The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database // JQSRT. 2017. V. 203. P. 3.
95. HITRAN on the Web. <http://www.hitran.iao.ru/home>
96. HITRAN online – Documentation: Units and definitions. <http://www.hitran.org/links/docs/definitions-and-units>
97. *Krainov V.P., Smirnov B.M.* Description of Emission Processes in Molecular Gases Based with the HITRAN Database // ЖЭТФ. 2019. V. 129. P. 9.
98. Intergovernmental Panel on Climate Change // Nature. 2013. V. 501. P. 297. <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WGIAR5-SPM-brochure-en.pdf>
99. *Smirnov B.M.* Interaction of Radiative Molecules in Gas Emission // Int. Rev. At. Mol. Phys. 2019. V. 10. P. 39.
100. *Smirnov B.M.* Atmospheric Carbon Dioxide and Climate // J. Atmos. Sci. Res. 2019. V. 2. № 4. P. 21.
101. Paris Agreement on Climate. <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21>
102. *Mie G.* Beitrage zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallensungen // Annalen der Physik. 1908. Bd. 330. S. 377.
103. *Stratton J.A.* Electromagnetic Theory. N.Y.: McGraw-Hill, 1941. 550 p.
104. *Van de Hulst H.C.* Light Scattering by Small Particles. N.Y.: Wiley, 1957. 470 p.
105. *Bohren C.F., Huffmann D.R.* Absorption and Scattering of Light by Small Particles. N.Y.: Wiley, 2010. 544 p.
106. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
107. *Downing H.D., Williams D.W.* Optical Constants of Water in the Infrared // J. Geoph. Res. 1975. V. 80. P. 1656.
108. *Smirnov B.M.* Atmospheric Processes Involving Condensed Water // Phys. Sol. State. 2020. V. 62. P. 24.
109. *Lorenz E.* The Nature and Theory of General Circulation of the Atmosphere. Geneva: World Meteorological Organization, 1967. 187 p.
110. *Tritton D.J.* Physical Fluid Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1988. 519 p.
111. Atmospheric Circulation. <https://en.wikipedia.org/wiki/Atmospheric-circulation>
112. Climate Change and Atmosphere Circulation. <https://geography-revision.co.uk/gcse/weather-climate/atmospheric-circulation>
113. *Gutzow I., Schmelzer J.* The Vitreous State. Berlin: Springer, 1995. 468 p.
114. *Smirnov B.M.* Principles of Statistical Physics. Berlin: Wiley VCH, 2006. 460 p.
115. *Smirnov B.M.* Cluster Processes in Gases and Plasmas. Berlin: Wiley, 2010. 433 p.
116. *Smirnov B.M.* Nanoclusters and Microparticles in Gases and Vapors. Berlin: DeGruyter, 2012. 249 p.
117. *Смирнов Б.М.* Электрический цикл в земной атмосфере // УФН. 2014. Т. 184. С. 1153.
118. *Williams M.M.R., Loyalka S.K.* Aerosol Science. Theory and Practice. Oxford: Pergamon Press, 1991. 446 p.
119. *Lushnikov A.A.* Introduction to Aerosols. In: Aerosols – Science and Technology / Ed. I. Agranovski. Weinheim: Wiley, 2010. P. 1.
120. *Lushnikov A.A.* Nanoaerosols in the Atmosphere. In: The Atmosphere and Ionosphere. Physics of Earth and Space Environments / Ed. V.L. Bychkov et al. Dordrecht: Springer, 2012. P. 79.
121. *Lushnikov A.A., Zagaynov V.A., Lyubovtseva Yu.S.* Formation of Aerosols in the Atmosphere. In: The Atmosphere and Ionosphere. Physics of Earth and Space Environments / Ed. V.L. Bychkov et al. Dordrecht: Springer Science, 2012. P. 69.
122. *Lushnikov A.A.* Condensation, Evaporation, Nucleation. In: Aerosols – Science and Technology / Ed. I. Agranovski. Weinheim: Wiley, 2010. P. 91.
123. *Фукс Н.А.* Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 91 с.
124. *Fuchs N.A., Sutugin A.G.* Highly Dispersed Aerosols. London: Ann Arbor, 1971. 112 p.
125. *Fuchs N.A.* Mechanics of Aerosols. N.Y.: Pergamon Press, 1964. 408 p.
126. *Mason B.J.* The Physics of Clouds. Oxford: Clarendon Press, 1971. 671 p.
127. Content of Atmospheric Water. <http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid-water-content>
128. *Wigner E.P., Seitz W.F.* On the Constitution of Metallic Sodium // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 509.
129. *Smolukhowski M.V.* Drei Vorträge Über Diffusion, Brownische Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen // Zs. Phys. 1916. Bd. 17. S. 585.
130. *Ostwald W.* Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächen-

- spannung fester Körper // Zs. Phys. Chem. 1900. Bd. 34. S. 495.
131. *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* Кинетика диффузионного распада пересыщенного раствора в твердом теле // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 331.
  132. *Лифшиц Е.М., Путаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
  133. *Слезов В.В., Сагалович В.В.* Диффузионный распад твердых растворов // УФН. 1987. Т. 151. С. 67.
  134. *Smirnov B.M.* Coalescence of Clusters or Microparticles in Buffer Gas // EPL. 2012. V. 99. P. 13001.
  135. *Ino S.* Stability of Multiply-Twinned Particles // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. P. 941.
  136. *Wilson C.T.R.* Investigations on Lightning Discharges and on the Electric Field of Thunderstorms // Philos. Trans. Roy. Soc. 1921. V. 221A. P. 73.
  137. *Israel H.* Atmospheric Electricity. Jerusalem: Keter Press Binding, 1973. 631 p.
  138. *Moore C.B., Vonnegut B.* In: Lightning / Ed. R.H. Golde. London: Acad. Press, 1977. P. 51.
  139. *Feynman R.P., Leighton, R.B., Sands M.* The Feynman Lectures of Physics. Reading: Addison-Wesley, 1964. V. 2. P. 109.
  140. *Latham J., Stromberg I.M.* In: Lightning / Ed. R.H. Golde. London: Acad. Press, 1977. P. 99.
  141. *Reynolds S.E., Brook M., Gourley M.F.* Thunderstorm Charge Separation // J. Meteorol. 1957. V. 14. P. 426.
  142. *Rydock J.P., Williams E.R.* Charge Separation Associated with Frost Growth // Quart. J. Roy. Meteor. Soc. 1991. V. 117. P. 409.
  143. *Saunders C.P.R.* Charge Separation Mechanisms in Clouds // Space Sci. Rev. 2008. V. 137. P. 335.
  144. *Chalmers J.A.* Atmospheric Electricity. Oxford: Clarendon Press, 1949.
  145. *Френкель Я.И.* Теория явлений атмосферного электричества. Ленинград: ГИТТЛ, 1949. 596 с.
  146. *Schonland B.F.J.* Atmospheric Electricity. London: Methuen, 1953. 95 p.
  147. *Chalmers J.A.* The Vertical Electric Current During Continuous Rain and Snow // J. Atmos. Terr. Phys. 1956. V. 9. P. 311.
  148. *Мессу Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.
  149. *Смирнов Б.М.* Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978. 176 с.
  150. *Uman M.A.* Lightning. N.Y.: McGraw Hill, 1969. 264 p.
  151. *Базелян Э.М., Райзер Ю.П.* Физика молнии и молниезащиты. М.: Физматлит, 2001. 320 с.
  152. *Rakov V.A., Uman M.A.* Lightning, Physics, and Effects. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 2003. 687 p.
  153. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 734 с.
  154. *Rakov V.A.* Fundamental of Lightning. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 2016. 248 p.
  155. *Сон Э.Е., Сон К.Э.* Турбулентность течений с объемными силами. М.: Янус, 2021. С. 750.
  156. *Hess V.F.* Uber Beobachtungen der durchdrinkenden Strahlung bei sieben Freiballonfahrten // Phys. Zs. 1912. Bd. 113. S. 1084.
  157. *Harrison R.G., Tammet H.* In: Planetary Atmospheric Electricity / Ed. F. Leblanc et al. Heidelberg: Springer, 2008. P. 107.
  158. *Neher H.V.* Cosmic Ray Induced Ionization in the Atmosphere: Full Modeling and Practical Applications // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. P. 1637.
  159. *Nicolet M.* On the Production of Nitric Oxide by Cosmic Rays in the Mesosphere and Stratosphere // Planet. Space Sci. 1975. V. 23. P. 637.
  160. *Ruderman M.A., Chamberlain J.W.* Origin of Sunspot of Modulation of Ozone: Its Implication for Stratospheric NO Injection // Planet Space Sci. 1975. V. 23. P. 247.
  161. *Dorman V.I.* Cosmic Rays in the Earth Atmosphere and Underground. Dordrecht: Kluwer, 2004. 855 p.
  162. *Miroshnichenko L.I.* Solar Cosmic Rays. Dordrecht: Kluwer, 2004. 492 p.
  163. *Miroshnichenko L.I.* Solar Cosmic Rays: Fundamentals and Applications. N.Y.: Springer, 2014. 536 p.
  164. *Bazilevskaya G.A., Usoskin I.G., Fluckiger E.O. et al.* Cosmic Ray Induced Ion Production in the Atmosphere // Space Sci. Rev. 2008. V. 13. P. 149.
  165. *Ney E.P.* Cosmic Radiation and the Weather // Nature. 1959. V. 183. P. 451.
  166. *Svensmark H., Friis-Christensen E.* Variation of Cosmic Ray Flux and Global Cloud Coverage – A Missing Link in Solar-climate Relationships // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 1997. V. 59. P. 1225.
  167. *Marsh N., Svensmark H.* Cosmic Rays, Clouds, and Climate // Space Sci. Rev. 2000. V. 94. P. 215.
  168. *Marsh N., Svensmark H.* Low Cloud Properties Influenced by Cosmic Rays // Phys. Rev. Lett. V. 85. P. 5004.
  169. *Yu.F., Turco R.P.* Nuclear Winter // J. Geophys. Res. 2001. V. 106 D. P. 4797.
  170. *Eisele F.L.* Identification of Tropospheric Ions // J. Geophys. Res.-Atmos. 1986. V. 91. P. 7897.
  171. *Tammet H.* Size and Mobility of Nanometer Particles, Clusters and Ions // J. Aerosol Sci. 1995. V. 26. P. 459.
  172. *Hirrak U., Salm J., Tammet H.* Bursts of Intermediate Ions in Atmospheric Air // J. Geophys. Res.: Atmospheres. 2003. V. 108. P. 62.
  173. *Tammet H.* Continuous Scanning of the Mobility and Size Distribution of Charged Clusters and Nanometer Particles in Atmospheric Air and the Balanced Scanning Mobility Analyzer BSMA // Atmosph. Res. 2006. V. 82. P. 523.
  174. *Harrison R.G., Aplin K.L.* Water Vapour Changes and Atmospheric Cluster Ions // Atmosph. Res. 2007. V. 85. P. 199.
  175. *Harrison R.G., Tammet H.* Ions in the Terrestrial Atmosphere and Other Solar System Atmospheres // Space Sci. Rev. 2008. V. 137. P. 107.
  176. *Berger K.* In: Lightning / Ed. R.H. Golde. London: Acad. Press, 1977. P. 119.
  177. *Malan D.J.* Physics of Lightning. London: English Univ. Press, 1963. 176 p.

УДК 537.525

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В ОДНОПРОЦЕНТНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2022 г. А. А. Хафизов<sup>1</sup>, Р. И. Валиев<sup>1</sup>, Л. Н. Багаутдинова<sup>2, \*</sup>,  
Аз. Ф. Гайсин<sup>3</sup>, Ал. Ф. Гайсин<sup>4</sup>, Ф. М. Гайсин<sup>2</sup>, Э. Е. Сон<sup>4</sup>, И. Т. Фахрутдинова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

<sup>3</sup>Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

<sup>4</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: lilup@bk.ru

Поступило в редакцию 24.01.2022 г.

После доработки 21.02.2022 г.

Принято к публикации 07.06.2022 г.

Представлены результаты экспериментального исследования разряда переменного тока с частотой 50 Гц в газожидкостной среде 1%-ного раствора NaCl в дистиллированной воде с пузырьками воздуха и микроразрядами внутри диэлектрической трубки с диаметром 10 мм при пониженных давлениях для различных межэлектродных расстояний медных электродов: 50, 100 и 150 мм. Установлен качественный механизм развития пробоя и разряда при пониженных давлениях в газожидкостной среде. Выявлено, что с понижением давления образуется газожидкостная среда, насыщенная мелкими пузырьками воздуха размером от 1 до 3 мм в результате кипения и электролиза. Это, в свою очередь, приводит к пробоя и быстрому зажиганию разряда в пористой среде около твердого электрода. Установлен переход электрического разряда с микроразрядами в объемный разряд при пониженных давлениях. Проведено быстрое преобразование Фурье, и определены спектры напряжения и тока разряда при пониженных давлениях.

DOI: 10.31857/S0040364422020065

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования электрических разрядов с жидкими электродами в пузырьках воздуха и парах жидкости проводились в немногих работах, но имеют большое практическое значение [1–6]. В [3, 7–14] исследовались электрические разряды постоянного тока в пузырьках и капиллярах. Установлено, что внутри пузырьков воздуха горят микроразряды. Это возможно из-за большого различия в плотности газа и жидкости. Но даже в таком случае пузырьки не касаются металлического электрода. В [8] наблюдались микроразряды в пузырьках совместно с малыми стримерами. Отмечено, что с повышением напряжения возникают искры, причем напряжение искрообразования снижается с увеличением интенсивности генерации пузырьков. В работах [10–13] рассмотрены некоторые особенности многоканального разряда в диэлектрической трубке при атмосферном давлении в газожидкостной среде с пузырьками воздуха и микроразрядами. Однако, несмотря на большую практическую значимость электрических разрядов переменного тока с ча-

стойкой  $f = 50$  Гц в пористых средах с микроразрядами, практически мало исследованы как физические, так и электрические их характеристики. В [5, 6] при рассмотрении электрических разрядов переменного тока при понижении давления до 400 Торр было выяснено, что при погружении металлического анода в электролит вокруг него горит аномальный тлеющий разряд с возрастающей вольт-амперной характеристикой (ВАХ).

Целью данной работы являются экспериментальные исследования характеристик и развития разряда переменного тока в диэлектрической трубке в газожидкостной среде с пузырьками воздуха и микроразрядами в 1%-ном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде в широком диапазоне давлений.

Описание экспериментальной установки и методики исследований приведены в [15]. Отличие установки состоит в том, что в данном случае используется высоковольтный источник питания переменного тока без выпрямителя, собранного по схеме Ларионова.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования особенностей электрического разряда переменного тока между металлическими электродами проводились в следующих диапазонах: ток  $I = 0.1\text{--}3$  А, напряжение  $U = 0\text{--}4$  кВ, расстояние между электродами внутри диэлектрической трубки  $l = 50, 100$  и  $150$  мм, диаметр трубки  $d_t = 10$  мм, давление меняется от 20 до 400 Торр.

Зажигание разряда протекает следующим образом. После установки межэлектродного расстояния между медными электродами приложенное напряжение постепенно повышается, что приводит к электролизу.

При  $p = 20$  Торр появляются пузырьки воздуха размером  $1\text{--}3$  мм еще до зажигания разряда. Разряд зажигается быстро, и процесс электролиза короче, чем при атмосферном давлении. При зажигании разряда электролит начинает бурно кипеть, а пузырьки увеличиваются, достигая размеров от 5 до 10 мм. Разряд нестабильный, в основном имеет синий цвет с переходом в желтый. При атмосферном давлении цвет разряда красный и белый. Разряд горит в основном на одном из электродов, редко переходит в середину трубки или на другой электрод. Под действием разряда электролит двигается из стороны в сторону, образуя воздушное пространство. Когда электролит снова касается электрода, возникает пробой и разряд переходит на другой электрод. При этом горит разряд между двумя электродами. Аналогичные явления наблюдаются в работе [2].

Рассмотрим особенности электрического разряда переменного тока в газожидкостной среде с пузырьками воздуха и микроразрядами в 1%-ном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде на основе изучения ВАХ, вольт-секундных и ампер-секундных характеристик. На рис. 1 приведены эти характеристики в диапазоне давления от 20 до 400 Торр. Здесь с 1 по 48 с времени давление составляет 20 Торр, с 50 по 90 с – 40 Торр, с 90 по 130 с – 100 Торр, со 130 по 160 с – 200 Торр, со 170 с до отключения установлено давление 400 Торр. Как видно из рис. 1а, ВАХ, записанная универсальным аналогово-цифровым преобразователем Sensor – CASSY, имеет сложную картину зависимости напряжения от тока разряда. Процесс электролиза соответствует линейно возрастающему участку ВАХ (рис. 1а) от 0 до 0.1 А при напряжении от 7 до 112 В. Далее процесс развития разряда переменного тока при давлении от 20 до 400 Торр в газожидкостной среде с пузырьками воздуха и микроразрядами в 1%-ном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде имеет сложный неустойчивый характер при  $l = 50$  мм.

После включения источника питания начинается процесс электролиза как на поверхности

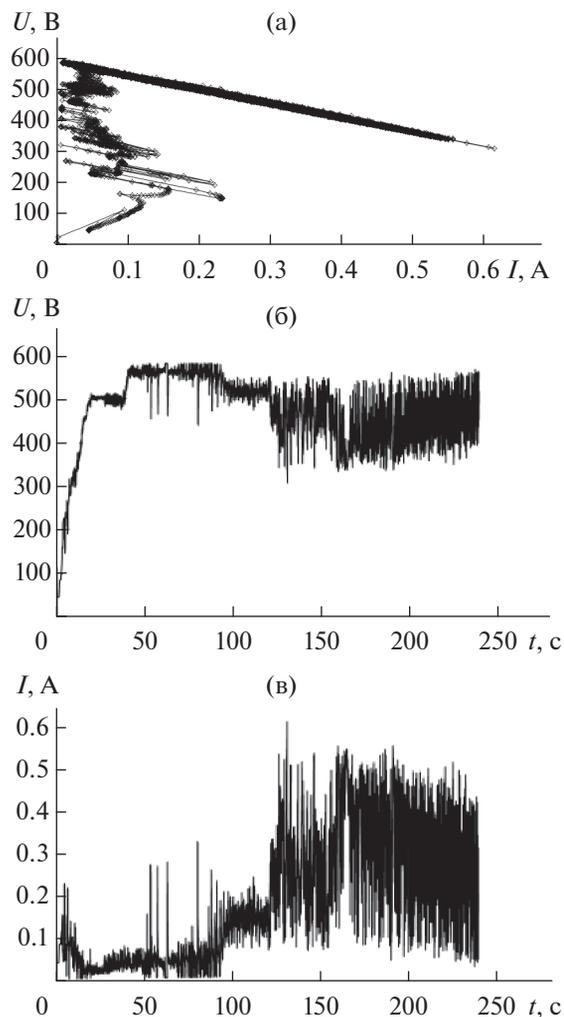


Рис. 1. Вольт-амперная (а), вольт-секундная (б) и ампер-секундная (в) характеристики разряда переменного тока при пониженном давлении 20–400 Торр и  $l = 50$  мм.

электродов, так и на внутренней поверхности диэлектрической трубки. Ток и напряжение электролиза составляют  $I_3 = 0.05$  А и  $U_3 = 50$  В (рис. 1а). После пробоя в пористой среде с пузырьками воздуха начинает гореть разряд на поверхности одного из электродов. Если пузырьки бегают вдоль трубки внутри, то разряд не отрывается от одного электрода. При давлении 20 Торр разряд горит в интервале  $I = 0.025\text{--}0.23$  А и напряжение повышается от 150 до 315 В. С ростом давления до 40 Торр напряжение повышается от 500 до 550 В, а ток уменьшается до 0.075 А. Напряжение растет ступенчато с ростом давления от 20 до 40 Торр при  $l = 50$  мм. С течением времени от 93 до 127 с при давлении 100 Торр напряжение начинает ступенчато уменьшаться от 550 до 500 В. В интервале 125–230 с напряжение практически остается постоянным  $U_{cp} = 450$  В. Зависимость изменения силы тока от времени  $I(t)$  повторяет характерные особен-

ности напряжения разряда. При  $t = 238$  с аналогово-цифровой преобразователь отключается.

На рис. 2 приведены ВАХ, вольт-секундная и ампер-секундная характеристики при  $p \geq 100$  Торр и  $l = 150$  мм. Эксперименты были проведены только при давлениях выше 100 Торр. Это объясняется тем, что при давлениях ниже 100 Торр и межэлектродных расстояниях  $l = 150$  мм начинает гореть разряд вне трубки в местах присоединения электродов к зажимам.

В данном случае задается время развития разряда 265 с, после истечения этого срока запись автоматически прекращается. ВАХ имеет линейно спадающий характер (рис. 2а). Участок возрастающей ВАХ от 0 до 571 В (при токе от 0.004 до 0.087 А) соответствует электролизу, предшествующему разряду. Напряжение при  $l = 150$  мм уменьшается от 600 до 440 В в интервале тока от 0.01 до 0.4 А. Вы-

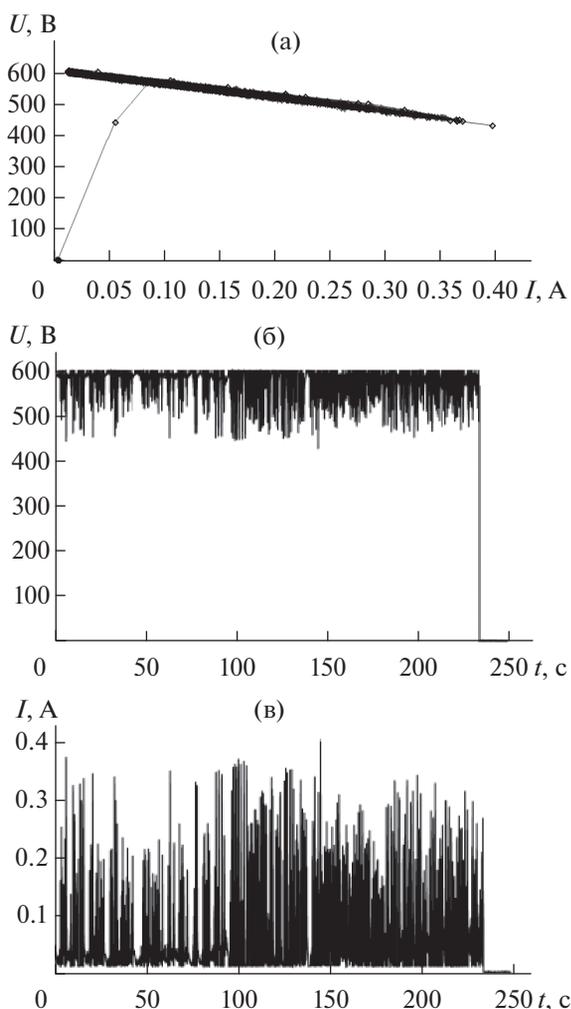


Рис. 2. Характеристики разряда переменного тока при  $l = 150$  мм,  $p \geq 100$  Торр, время развертки  $\Delta t = 265$  с: (а) — вольт-амперная, (б) — вольт-секундная, (в) — ампер-секундная.

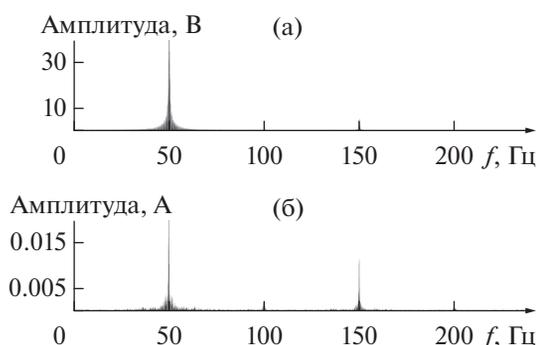


Рис. 3. Спектр напряжения (а) и тока (б) разряда переменного тока при  $p = 40$  Торр и  $l = 150$  мм в 1%-ном растворе NaCl в дистиллированной воде.

бираем устойчивые режимы работы установки. Из анализа зависимостей  $U(t)$  на рис. 2б и  $I(t)$  на рис. 2в следует, что в течение 265 с начальные значения напряжения и тока разряда практически остаются неизменными ( $U = 600$  В,  $I = 0.4$  А), кроме небольших колебаний.

Анализ спектров напряжения (рис. 3а) и тока (рис. 3б) разряда переменного тока в газожидкостной среде с пузырьками воздуха и микроарьядами в 1%-ном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде при пониженных давлениях показал, что в отличие от спектров при атмосферном давлении наблюдается интенсивная линия спектра тока при частотах 50 и 150 Гц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены вольт-амперные, вольт-секундные и ампер-секундные характеристики разряда переменного тока в газожидкостной среде, которые позволяют представить сложную картину взаимодействия пузырьков воздуха различной формы и размеров с разрядом при пониженных давлениях.
2. Установлено, что с понижением давления образуются интенсивные мелкие пузырьки в газожидкостной среде, что приводит к быстрому зажиганию разряда и повышению давления.
3. Обнаружено, что под действием разряда образуется воздушное пространство с микропузырьками. После касания электролита с электродом возникает импульсный разряд между электродами.
4. Выявлено, что чем выше давление и больше межэлектродное расстояние, тем устойчивее горит разряд переменного тока в пористой среде.
5. Установлено, что проводимость газожидкостной среды с пузырьками и микроарьядами существенно зависит от давления.
6. Определены частоты спектра тока и напряжения разряда при пониженных давлениях с помощью преобразования Фурье.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30062).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фортос В.Е., Сон Э.Е., Бромберг Л., Гайсин Ф.М., Сон К.Э., О Джон Хе, И Хе Йонг.* Плазменные технологии (на корейском языке). Долгопрудный: Изд-во МФТИ; КОФСТ, 2006. 135 с.
2. *Смирнов Б.М., Бабаева Н.Ю., Найдис Г.В., Панов В.А., Сон Э.Е., Терешонок Д.В.* Пузырьковый метод очистки воды // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 316.
3. *Гайсин А.Ф., Насибуллин Р.Т.* Об особенностях электрического разряда между электролитическим катодом и металлическим анодом // Физика плазмы. 2011. Т. 37. № 10. С. 959.
4. *Сон Э.Е., Суворов И.Ф., Какаунов С.В., Гайсин А.Ф., Самитова Г.Т., Соловьева Т.Л., Юдин А.С., Рахлецова Т.В.* Электрические разряды с жидкими электродами и их применение для обеззараживания вод // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 512.
5. *Багаутдинова Л.Н., Гайсин Ф.М., Абдуллин И.Ш., Мустафин Т.Б., Гайсин А.Ф., Самитова Г.Т., Гайсин А.Ф., Гасимова Л.Ш.* Разряд переменного тока между твердым электродом и электролитом при пониженных давлениях // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 19. С. 298.
6. *Багаутдинова Л.Н., Гайсин А.Ф., Сон Э.Е.* Аномальный тлеющий разряд в электролитической ячейке с твердым электродом при пониженных давлениях // Вестн. Казанск. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2012. № 1. С. 101.
7. *Bruggeman P., Degroote J., Vierendeels Y., Leys C.* DC-excited Discharges in Vapour Bubbles in Capillaries Plasma Sources // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. P. 025008.
8. *Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Каральник В.Б., Мониц А.Е., Панькин М.В., Трушкин Н.И., Холоденко В.П.* и др. Создание неравновесной плазмы в гетерофазных средах газ–жидкость при атмосферном давлении и демонстрация ее возможностей для стерилизации // Физика плазмы. 2006. Т. 32. № 12. С. 1142.
9. *Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Bark Yu.B., Zadiraka Yu.V., Christofi M., Kozlov Yu.N., Kossyi I.A. et al.* Electric Discharge in Water as a Source of UV Radiation, Ozone and Hydrogen Peroxide // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 993.
10. *Самитова Г.Т., Гайсин А.Ф., Мустафин Т.Б., Гайсин А.Ф., Сон Э.Е., Весельев Д.А., Гайсин Ф.М.* Некоторые особенности многоканального разряда в трубке при атмосферном давлении // ТВТ. 2011. Т. 49. № 5. С. 788.
11. *Самитова Г.Т., Гайсин Ал.Ф., Абдуллин И.Ш., Гайсин Ф.М.* Характеристики электрического разряда в трубке с пористым электролитом // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2011. Т. 14. С. 232.
12. *Фахрутдинова И.Т., Гайсин А.Ф., Сон Э.Е., Галимзянов И.И., Гайсин Ф.М., Мирханов Д.Н.* Об особенностях электрического разряда между струйным анодом и металлическим катодом // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 775.
13. *Akhatov M.F., Kayumov R.R., Mardanov R.R., Saifutdinova I.I.* Voltage Drop in the Jet Electrolytic Cathode // J. Phys.: Conf. Ser. LTP Coatings. 2020. V. 1588. 012004.
14. *Галимзянов И.И., Гайсин А.Ф., Фахрутдинова И.Т., Шакирова Э.Ф., Ахатов М.Ф., Каюмов Р.Р.* Некоторые особенности развития электрического разряда между струйным анодом и жидким катодом // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 306.
15. *Валиев Р.И., Хафизов А.А., Багаутдинова Л.Н., Гайсин Ф.М., Басыров Р.Ш., Гайсин Аз.Ф., Гайсин Ал.Ф.* Электрические разряды переменного тока в газожидкостной среде раствора хлорида натрия при атмосферном давлении // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 634.

УДК 536.71

## БИНОДАЛЬ СЕРЫ И ЗАКОНЫ ПОДОБИЯ ДЛЯ ЛИНИИ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

© 2022 г. Е. М. Апфельбаум\*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: apfel\_e@mail.ru

Поступило в редакцию 02.12.2021 г.

После доработки 02.03.2022 г.

Принято к публикации 07.06.2022 г.

Показано, что законы подобия в области жидкости и флюида для линии единичного фактора сжимаемости, полученные ранее для веществ с постоянным составом, применимы и к такому веществу, как сера, в окрестности критической точки которой преобладают двух–трехатомные кластеры, а в окрестности линии плавления – восьмиатомные. Бинодаль жидкость–газ, построенная на основе данных законов подобия, хорошо согласуется с известными экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364422040184

### ВВЕДЕНИЕ

Законы подобия в термодинамике появились одновременно со знаменитым уравнением Ван-дер-Ваальса. Они представляют собой общие соотношения между термодинамическими величинами, которые оказываются верны для широкого класса веществ или моделей в широком диапазоне параметров. Хорошо известными примерами законов подобия являются принцип соответственных состояний и закон прямолинейного диаметра кривой сосуществования жидкость–газ (далее просто бинодаль) [1]. Помимо них, есть еще множество других законов подобия. Хотя некоторые из них могут быть даже обоснованы, например с помощью скейлинга параметров отдельных атомов [2], вопросы о точности и границах применимости большинства из них остаются открытыми и очень часто решаются только путем прямого сравнения с данными измерений (когда возможно). Тем не менее законы подобия продолжают широко использоваться и по сей день, например, для оценки координат критических точек (КТ) и положения бинодалей [3–9], лежащих в области сравнительно высоких температур. Так, для металлов и полупроводников соответствующие методики измерений и наиболее точных расчетов только приближаются к исследованию равновесия жидкость–газ [10–12]. Поэтому результаты, полученные на основе законов подобия, все еще не потеряли своей актуальности.

Ранее были рассмотрены законы подобия для ряда идеальных линий [6–9]. На основе одного из них в [6] удалось построить общее уравнение для бинодали. Данный подход проверен для различных газов и жидкостей, у которых положение би-

нодалей и КТ известно из эксперимента [8]. Также он применен и для оценки КТ и положения бинодалей различных металлов, для которых соответствующие измерения пока невозможны (см. [9] и ссылки там). При этом остался еще один особенный класс веществ, для которых тоже имеются необходимые данные измерений бинодали и КТ. Это такие вещества, как фосфор, селен и сера, являющиеся диэлектриками в кристаллическом состоянии. Они отличаются от всех ранее рассмотренных газов и жидкостей с известными КТ тем, что в жидкой фазе у них наблюдается аллотропия состава [13]. Представляет интерес проверка механизма и возможности работы предложенных соотношений подобия именно для таких веществ с переменным составом на примере серы, для которой имеется больше всего необходимых экспериментальных данных.

### ЛИНИЯ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ И УРАВНЕНИЕ ДЛЯ БИНОДАЛИ

Широкий класс законов подобия связан с универсальной формой идеальных линий для различных величин на фазовой плоскости, например плотность–температура ( $\rho$ – $T$ ) [14–16]. Сама идеальная линия для какой-либо термодинамической величины определяется как контур на фазовой плоскости, вдоль которого значение этой величины совпадает с ее значением для идеального газа при тех же  $\rho$  и  $T$ . В частности, идеальные линии для давления  $P$  и энтальпии  $H$  оказываются прямыми для всей фазовой плоскости  $\rho$ – $T$  в области жидкости и закритического флюида. Далее рассматривается только первая из них. На ней давле-

ние произвольной системы совпадает с давлением идеального газа, или ее фактор сжимаемости  $Z \equiv P/(nk_B T) = 1$ . Здесь  $n = \rho/m$  – концентрация частиц,  $m$  – масса частицы,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Прямолинейность линии  $Z = 1$  изначально была получена для уравнения Ван-дер-Ваальса, но позже оказалось, что эта закономерность сохраняется и для куда более широкого класса веществ. Так, в базе данных NIST [17] содержатся данные по ~70 веществам, но лишь у пяти из них эта линия – не прямая [8]. Ее уравнение на плоскости  $\rho$ – $T$  записывается как

$$T/T_B + \rho/\rho_B = 1. \quad (1)$$

Здесь  $T_B, \rho_B$  – бойлевские параметры, определяющие точки, в которых линия  $Z = 1$  пересекается с осями координат (более подробно см. [6–9]). Помимо универсальной прямолинейности этой линии установлена и ее корреляция с расположением жидкой ветви бинодали жидкость–газ. А именно, линия  $Z = 1$  является касательной к продолжению бинодали за тройную точку при  $T \rightarrow 0$  [7, 14]. Используя это асимптотическое свойство, в [6] удалось построить общее уравнение для обеих ветвей бинодали, которое содержало один подгоночный параметр и описывало известные бинодали с точностью 4%. Более детально его описание приведено в [6, 9]. Здесь же потребуется только его явный вид

$$\begin{aligned} \rho_{L,G} &= \frac{\rho_{2D}}{2} \left\{ 1 \pm \left[ 1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{1-\tau}\right) \right]^\beta \right\}, \quad \tau = 1 - T/T_c, \\ \rho_{2D} &= 2\rho_c + A\tau + B\tau^{2\beta}, \\ A &= \frac{\rho_B}{1-2\beta} \left[ \frac{T_c}{T_B} - 2\beta \left( 1 - 2\frac{\rho_c}{\rho_B} \right) \right], \\ B &= \frac{\rho_B}{1-2\beta} \left[ 1 - 2\frac{\rho_c}{\rho_B} - \frac{T_c}{T_B} \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь индексы  $L$  и  $G$  обозначают плотность на жидкой и газовой ветвях бинодали соответственно, а индекс  $c$  относится к величинам в критической точке. Индекс  $2D$  обозначает удвоенную плотность на диаметре бинодали, т.е.  $\rho_{2D} = \rho_L + \rho_G$ .

Асимптотическое поведение при  $T \rightarrow 0$  определяет выражения для коэффициентов  $A$  и  $B$ . Показатель степени  $\beta = 0.326$  – это критический индекс, который определяется теорией скэйлинга [1]. Величина же  $q = Q/(k_B T_c)$ , где  $Q$  – это некоторая эффективная теплота испарения, которая и рассматривалась как подгоночный параметр.

Помимо (2), существуют также и соотношения, связывающие бойлевские и критические параметры. Одно из них получено в [6–9]:

$$\frac{\rho_c}{\rho_B} + \frac{T_c}{T_B} = L_1, \quad (3)$$

где  $L_1 \approx 0.67$ . Соотношение (3) выполняется практически для всех веществ из базы данных NIST [17] (см. табл. 1 в [8]). Есть еще одно соотношение

$$Z_c = \frac{\rho_c}{\rho_B}. \quad (4)$$

Здесь  $Z_c$  – это фактор сжимаемости в критической точке, соответственно давление  $P_c = (n_c)^2 k_B T_c / n_B$ . Уравнение (4) известно как соотношение Тиммерманса [14]. Оно имеет несколько меньшую область применимости, чем уравнение (3). Тем не менее во многих случаях оно дает достаточно точные значения критического давления.

#### БИНОДАЛЬ СЕРЫ И ЛИНИЯ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

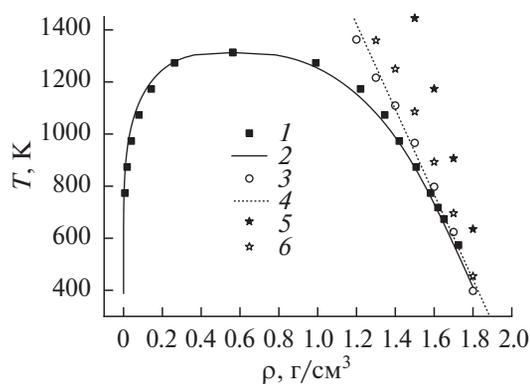
Уравнение состояния и положение бинодали и КТ серы в жидком состоянии исследовались с начала 20-го века и уже к 1980-м годам были получены достаточно точные данные измерений, обобщенные в [18, 19]. Значение  $T_c = 1313$  К совпадает в обеих работах, а остальные параметры находятся в пределах взаимных погрешностей:  $P_c = 179.7$  атм,  $\rho_c = 0.563$  г/см<sup>3</sup> [18];  $P_c = 205$  атм,  $\rho_c = 0.6$  г/см<sup>3</sup> [19]. Давление насыщенного пара серы приведено в [18], а в [19] представлены также данные  $P$ – $\rho$ – $T$  на изохорах вплоть до сверхкритических температур и плотностей от 0.2 до 1.8 г/см<sup>3</sup>. Справочные данные для серы таковы: плотность при нормальных условиях  $\rho_n = 2.07$  г/см<sup>3</sup> ( $\alpha$ -фаза), температура плав-

Температура  $T$ , экспериментальное давление насыщенных паров  $P_s$ , экспериментальные плотности пара  $\rho_{G-EXP}$  и жидкости  $\rho_{L-EXP}$  по данным [18, 19] и теоретические  $\rho_G$  и  $\rho_L$ , рассчитанные по (2)

$T$ , К	$P_s$ , атм	$\rho_{G-EXP}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{L-EXP}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_G$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_L$ , г/см <sup>3</sup>
773	2.05	$7.01 \times 10^{-3}$	1.57	$6.87 \times 10^{-3}$	1.57
873	6.39	$1.86 \times 10^{-2}$	1.50	$1.77 \times 10^{-2}$	1.47
973	16.5	$3.99 \times 10^{-2}$	1.41	$3.81 \times 10^{-2}$	1.40
1073	38.0	$7.91 \times 10^{-2}$	1.31	$7.71 \times 10^{-2}$	1.30
1173	77.7	0.1426	1.19	0.136	1.17
1273	144.5	0.263	0.99	0.25	0.97

ления  $T_m = 386$  К (из  $\alpha$ -фазы), плотность жидкости в точке плавления  $\rho_m = 1.819$  г/см<sup>3</sup>, при этом сера расширяется на 5.1% [20]. Зависимости  $P(T)$  в [19] практически линейны для всех представленных изохор. Это позволяет для каждой заданной изохоры с известной плотностью провести линейную интерполяцию по  $T$  и определить линию  $Z = 1$  напрямую, решив уравнение  $P(n, T) = nk_B T$ , если известен структурный состав серы. В своих различных кристаллических фазах сера в узлах решеток содержит кольцеобразные молекулы  $S_8$ , и они же доминируют в окрестности линии плавления при не слишком высоких температурах ( $T < 1500$  К) и не слишком малых плотностях ( $\rho > 1.3$  г/см<sup>3</sup>  $\sim 2\rho_c$ ) [13, 18, 19]. Однако при повышении температуры и уменьшении плотности появляются молекулы и с меньшим числом атомов [20]. Так, в окрестности критической точки среднее число атомов в молекуле оценено как 2.78 [18]. В парах же при температурах от 1273 до 1673 К преобладает смесь  $S_2$  и  $S$ , а при еще больших  $T$  остаются только атомы [20]. Поэтому возникает неопределенность в выборе массы частицы  $m$ , необходимой для нахождения концентрации  $n = \rho/m$ . Для разрешения этой неопределенности следует ограничиться вышеуказанной областью жидкости, в которой преобладают  $S_8$ . Соответственно, масса  $m = 8m_s = 256.52$  г/моль. И в этой области линия  $Z = 1$  оказалась прямой – рисунок. Точнее точки, полученные на отдельных изохорах, описываются линейной зависимостью (1) с ошибкой менее 2% при  $T_B = 3384$  К и  $\rho_B = 2.07$  г/см<sup>3</sup>, причем  $\rho_B \sim \rho_n$ , как и для многих более простых веществ [8]. Важно заметить, что если рассмотреть линию  $Z = 1$  с  $m = 2m_s = 64.13$  г/моль, то она тоже будет прямой в представленном диапазоне температур, но будет находиться при существенно больших плотностях. Другие же линии могут вообще быть непрямыми уже при этих температурах, как линия с  $m = 4m_s = 128.26$  г/моль (рисунок).

Далее вполне естественно проверить возможность описания соотношением (2) экспериментальной бинодали серы [18, 19]. Общая процедура определения трех неизвестных параметров в (2) –  $T_c$ ,  $\rho_c$  и  $q$ , представлена в [6]. Для серы в данном случае она упрощается, так как неизвестным параметром является лишь  $q$ . В качестве  $\rho_c$  выбрано значение из [18], т.е. 0.563 г/см<sup>3</sup>. Прделав эту процедуру, находим, что  $q = 6.5$  является оптимальным. Результаты расчетов по (2), экспериментальная бинодаль по данным [18, 19] и линия  $Z = 1$  представлены на рисунке. Кроме этого, в таблице для определенного набора температур приведены экспериментальные плотности и давление насыщенного пара, а также плотности, рассчитанные по соотношениям (2).



Фазовая диаграмма серы: 1 – бинодаль по данным измерений [18, 19]; 2 – бинодаль, рассчитанная по (2); 3 – линия  $Z = 1$ , построенная по экспериментальным данным [19] при  $m = 8m_s$ ; 4 – линия  $Z = 1$  по (1) с  $T_B = 3384$  и  $\rho_B = 2.07$  г/см<sup>3</sup>; 5 – то же, что линия 3, но при  $m = 2m_s$ , 6 – то же, что линия 3, но при  $m = 4m_s$ .

Как можно видеть из таблицы, соотношения (2) описывают “жидкую” ветвь бинодали с ошибкой, не превышающей 3%, для газовой ошибка может достигать 5%, что вполне соответствует точности измерений в [18, 19]. Отклонение линии  $Z = 1$  от зависимости (1) становится больше с ростом температуры и уменьшением плотности. Поэтому можно ожидать, что при более высоких температурах, чем представлены в [18, 19], прямолинейная зависимость (1) будет нарушена, как это уже наблюдалось, например, у ртути при переходе к более низким плотностям [21]. Это может быть связано как раз с аллотропией состава серы.

Проверка соотношения (3) приводит к значению  $L_1 = 0.66$ , что вполне укладывается в общую картину для других веществ [8]. Соотношение Тиммерманса (4) тоже приводит к  $Z_c = 0.27$ , что весьма близко к значению  $Z_c = 0.263$ , полученному в [18]. Однако критическое давление  $P_c = Z_c \rho_c k_B T_c / m$  ближе к экспериментальной величине 179 атм, только если учесть, что сера в окрестности КТ состоит уже не из  $S_8$ , а из двух–трехатомных молекул. Если взять число атомов в молекуле, как в [18], т.е. 2.78, то (4) дает  $P_c = 186$  атм. Таким образом, при уменьшении плотности аллотропия состава все же влияет на исследуемые соотношения подобия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем кратком сообщении показано на основе анализа экспериментальных данных, что соотношения подобия, связанные с линией единичного фактора сжимаемости, выполняются и для серы, несмотря на аллотропию состава этого вещества, наблюдаемую в области жидкости, газа и за критического флюида. Это обстоятельство, однако, становится важным при уменьшении плотности, и

его надо учитывать при использовании рассматриваемых соотношений подобия в данной области.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
2. *Смирнов Б.М.* Скэйлинг в атомной и молекулярной физике // УФН. 2001. Т. 171. № 12. С. 1291.
3. *Фортв В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А.* Оценка параметров критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13. № 5. С. 1072.
4. *Morel V., Bultel A., Chéron B.G.* The Critical Temperature of Aluminum // Int. J. Thermophys. 2009. V. 30. № 6. P. 1853.
5. *Kulinskii V.L.* Simple Geometrical Interpretation of the Linear Character for the Zeno-line and the Rectilinear Diameter // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 8. P. 2852.
6. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Wide-range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 35. P. 11825.
7. *Воробьев В.С., Апфельбаум Е.М.* Обобщенные законы подобия на основе некоторых следствий уравнения Ван-дер-Ваальса // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 186.
8. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Systematization of the Critical Parameters of Substances Due to their Connection with Heat of Evaporation and Boyle Temperature // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. № 1. P. 8.
9. *Апфельбаум Е.М.* Расчет бинодали висмута на основе законов подобия для линии единичного фактора сжимаемости // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 507.
10. *Korobenko V.N., Rakhel A.D.* Observation of a First-order Metal-to-nonmetal Phase Transition in Fluid Iron // Phys Rev. B. 2012. V. 85. № 1. 014208.
11. *Nikolaev D.N., Kulish M.I., Dudin S.V., Mintsev V.B., Lomonosov I.V., Fortov V.E.* Measurement of Dense Plasma Temperature of the Shock-Compressed Silicon // Contrib. Plasma Phys. 2021. V. 61. № 10. e202100113.
12. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* Thermophysical Properties of Liquid Molybdenum in the Near-critical Region Using Quantum Molecular Dynamics // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. № 18. 184204.
13. *Ludwig R., Behler J., Klink B., Weinhold F.* Molecular Composition of Liquid Sulfur // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 17. P. 3199.
14. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988.
15. *Недостун В.И.* Асимптотические свойства идеальных кривых на термодинамической поверхности // ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 79.
16. *Недостун В.И.* Идеальные кривые, термодинамика, геометрия, использование. Одесса: Изд. центр, 2021.
17. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G.* NIST Standard Reference Database #69. In: NIST Chemistry WebBook / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg, MD: NIST, 2004. <http://webbook.nist.gov>
18. *Rau H., Kuty T.R.N., Guedes de Carvalho J.R.F.* High Temperature Saturated Vapor Pressure of Sulphur and the Estimation of Its Critical Quantities // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 6. P. 291.
19. *Fisher R., Schmutzler R.W., Hensel F.* Equation of State of Liquid Sulphur and Selenium // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 35–36. Part 2. P. 1295.
20. *Дриц М.Е.* Свойства элементов. Спр. М.: Металлургия, 1983.
21. *Фокин Л.Р., Попов В.Н.* Общая функция единичного фактора сжимаемости для жидкой и газообразной ртути // ТВТ. 2013. Т. 51. № 4. С. 520.

УДК 534.222.2

## ВИХРЕОБРАЗОВАНИЕ В ПРИФРОНТОВОЙ ЗОНЕ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ СИЛЬНОГО ТОЧЕЧНОГО ВЗРЫВА В НЕОДНОРОДНОЙ АТМОСФЕРЕ

© 2022 г. В. А. Андрущенко<sup>1, \*</sup>, В. А. Головешкин<sup>2, 3, \*\*</sup>, И. В. Мурашкин<sup>1, \*\*\*</sup>, Н. Н. Холин<sup>2, \*\*\*\*</sup><sup>1</sup>Институт автоматизации проектирования РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия<sup>3</sup>Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия

\*E-mail: andrusvictor@ya.ru

\*\*E-mail: vag-1953@ya.ru

\*\*\*E-mail: murashkin@inbox.ru

\*\*\*\*E-mail: mostu@bk.ru

Поступило в редакцию 09.04.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принято к публикации 07.06.2022 г.

При аналитическом исследовании задачи о сильном точечном взрыве в неоднородной атмосфере доказано, что уже на ранней стадии развития этого процесса в достаточно узком сферическом слое газа, прилегающем изнутри к фронту ударной волны, формируются сложные тороидальные вихревые образования, обнаруженные ранее в ходе численного эксперимента. Причем, как было выявлено, источником этого вихрегенеза стали не схемная вязкость и псевдовязкость, а малые возмущения фронта ударной волны, инициированные слабым (по масштабам размера области взрыва) на начальном этапе проявлением неоднородности атмосферы.

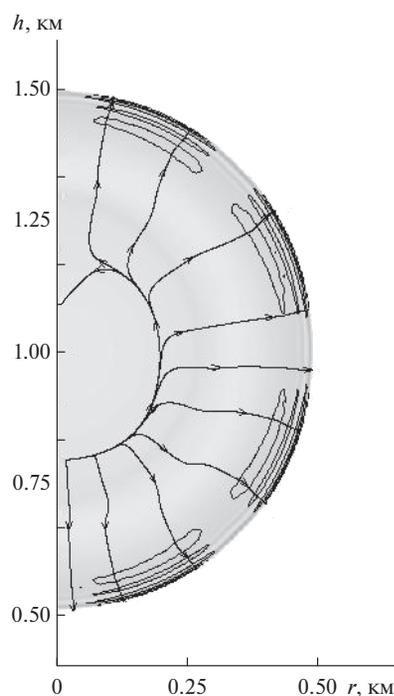
DOI: 10.31857/S0040364422040123

### ВВЕДЕНИЕ

Исследуется эволюция объема газа, охваченного фронтом ударной волны (УВ), при сильном точечном взрыве в рамках модели экспоненциальной атмосферы для ранних моментов времени (после инициирования УВ). Задачи теории взрыва в настоящее время в связи с реальностью проблемы астероидно-кометной опасности, подтвержденной недавними падениями и взрывами фрагментов Челябинского метеороида (см., например, [1]), вновь выдвинулись в ряд задач перво-степенной значимости. В ходе численного эксперимента [2] выявлено, что вихревые тороидальные структуры в сферическом слое, прилегающем к фронту УВ, в задаче о сильном точечном взрыве образуются уже на начальной стадии при учете неоднородности атмосферы. Это означает, что для момента времени, близкого к началу взрыва, малые возмущения (незначительное проявление стратификации атмосферы по высоте), возникающие только на фронте УВ, оказывают заметное влияние на решение исходной системы уравнений в некоторой части газа внутри области взрыва.

Отмеченный факт установлен в ходе решения задачи о сильном взрыве мощностью 15 кт в тротиловом эквиваленте на высоте 1 км в рамках модели экспоненциальной атмосферы в отсутствие гравитации и противодавления при показателе адиабаты ( $\gamma = 1.4$ ) на основе численной методики, разработанной в [3].

На рисунке представлены линии равной завихренности  $\pm |\text{rot } \mathbf{u}|$  в вертикальной половине плоско-



Линии равной завихренности.

сти сечения области взрыва для момента времени  $t = 0.6$  с (группы замкнутых контуров) и линии тока (кривые со стрелками). Видно, что уже на начальном этапе эволюции взрыва в круговом слое, прилегающем к фронту УВ, возникли восемь областей завихренности эллиптической формы, в которых направления движения чередуются. В верхнем правом сечении движение происходит по направлению движения часовой стрелки, в левом – против него; в следующих сечениях – все наоборот и т.д.

Для исследования влияния схемной вязкости и псевдовязкости на картину формирования вихрей менялся шаг расчетной сетки по пространству, что не повлияло на вихревую картину. Однако в зоне, прилегающей к фронту УВ, псевдовязкость и схемная вязкость могут не только качественно влиять на картину формирования вихрей, но и служить причиной их возникновения. Поэтому необходимо аналитически доказать, что в данной зоне вихри образуются именно за счет неоднородности атмосферы уже на ранней стадии взрыва.

**ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ**

Поскольку для малых времен, отсчитываемых с образования УВ, решение задачи еще незначительно отличается от точного решения Л.И. Седова в однородной атмосфере [4], можно провести аналитический анализ течения во внутренней области взрыва методом возмущений с целью подтверждения факта возникновения вихревых образований вблизи фронта УВ. Рассматривается та же задача в предположении осевой симметрии:

$$\rho = \rho_0 \exp(-z/H),$$

где  $\rho_0$  – плотность на высоте взрыва,  $H$  – параметр неоднородности атмосферы.

Исходная система уравнений в сферических координатах  $(R, \varphi, \theta)$  для функций  $\rho, P, u_R, u_\theta$  – плотности, давления, радиальной и азимутальной компонент скорости в предположении, что искомые функции не зависят от  $\varphi$ , приведена в [2]. После ввода безразмерной координаты  $\lambda$  по формуле

$$R = \lambda s_0(t) \tag{1}$$

и неизвестных функций  $\bar{\rho}, \bar{P}, \bar{u}_R, \bar{u}_\theta, \bar{c}$ :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \rho_0 \bar{\rho}, & P &= \frac{2}{\gamma+1} \rho_0 \left(\frac{ds_0}{dt}\right)^2 \bar{P}, \\ u_R &= \frac{2}{\gamma+1} \frac{ds_0}{dt} \bar{u}_R, & u_\theta &= \frac{2}{\gamma+1} \frac{ds_0}{dt} \bar{u}_\theta, \end{aligned} \tag{2}$$

$$S(\theta, t) = s_0(t)F(\theta, t),$$

$$c = \frac{ds_0}{dt} \bar{c}, \quad s_0 = (E/\rho_0)^{1/5} t^{2/5},$$

где  $c$  – скорость УВ,  $E$  – константа, имеющая размерность энергии, выбирается из условия, чтобы при

$t \rightarrow 0$  уравнение фронта имело вид  $F(\theta, t) = 1$ . Система уравнений движения с начальными и граничными условиями имеет вид (далее черта опущена)

$$\begin{aligned} &\frac{5(\gamma+1)}{4} t \frac{\partial}{\partial t} (\ln \rho) + \left(u_R - \frac{\gamma+1}{2} \lambda\right) \frac{\partial}{\partial \lambda} (\ln \rho) + \\ &\quad + \frac{u_\theta}{\lambda} \frac{\partial}{\partial \theta} (\ln \rho) + \frac{\partial u_R}{\partial \lambda} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \\ &\quad + \frac{2u_R}{\lambda} - \frac{u_\theta}{\lambda} \operatorname{tg} \theta = 0, \\ &\frac{5(\gamma+1)}{4} t \frac{\partial u_R}{\partial t} + \left(u_R - \frac{\gamma+1}{2} \lambda\right) \frac{\partial u_R}{\partial \lambda} + \\ &\quad + \frac{u_\theta}{\lambda} \frac{\partial u_R}{\partial \theta} - \frac{u^2 \theta}{\lambda} - \frac{3}{4} (\gamma+1) u_R = \\ &= -\frac{(\gamma-1)}{2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \lambda} - \alpha \frac{g}{A16} \frac{25}{16} (\gamma+1)^2 t^{8/5} \sin \theta, \\ &\frac{5(\gamma+1)}{4} t \frac{\partial u_\theta}{\partial t} + \left(u_R - \frac{\gamma+1}{2} \lambda\right) \frac{\partial u_\theta}{\partial \lambda} + \\ &\quad + \frac{u_\theta}{\lambda} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_R u_\theta}{\lambda} - \frac{3}{4} (\gamma+1) u_\theta = \\ &= -\frac{(\gamma-1)}{2} \frac{1}{\lambda \rho} \frac{\partial P}{\partial \theta} - \alpha \frac{g}{A16} \frac{25}{16} (\gamma+1)^2 t^{8/5} \cos \theta, \\ &\frac{5(\gamma+1)}{4} t \ln \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P}{\rho^\gamma}\right) + \left(u_R - \frac{\gamma+1}{2} \lambda\right) \frac{\partial}{\partial \lambda} \times \\ &\quad \times \ln \left(\frac{P}{\rho^\gamma}\right) + \frac{u_\theta}{\lambda} \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \left(\frac{P}{\rho^\gamma}\right) - \frac{3}{2} (\gamma+1) = 0. \end{aligned}$$

Уравнение фронта волны представляется в виде

$$\lambda = F(\theta, t).$$

Уравнение движения фронта:

$$\frac{5}{2} t \frac{\partial F}{\partial t} + F = c \sqrt{1 + \frac{1}{F^2} \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)^2}.$$

Условия на фронте следующие:

$$\begin{aligned} u_R \sqrt{1 + \frac{1}{F^2} \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)^2} &= c \left[1 - \beta \gamma \frac{25}{4A^2} t^{6/5} \frac{P_0}{\rho_0 c^2}\right], \\ u_\theta \sqrt{1 + \frac{1}{F^2} \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)^2} &= \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial \theta} c \left[1 - \beta \gamma \frac{25}{4A^2} t^{6/5} \frac{P_0}{\rho_0 c^2}\right], \\ P &= c^2 \left[1 - \beta \gamma \frac{25}{4A^2} t^{6/5} \frac{P_0}{\rho_0 c^2}\right] \exp\left(-\mu \frac{At^{2/5} F \sin \theta}{H}\right), \\ \rho &= \left[1 - \beta \gamma \frac{25}{4A^2} t^{6/5} \frac{P_0}{\rho_0 c^2}\right]^{-1} \exp\left(-\mu \frac{At^{2/5} F \sin \theta}{H}\right), \end{aligned}$$

где  $A = (E/\rho_0)^{1/5}$ ;  $\rho_0, P_0$  – плотность и давление в невозмущенной атмосфере на высоте взрыва;  $\alpha = 0, \beta = 0, \mu = 1$  – параметры, отвечающие за влияние трех различных факторов: ускорения

свободного падения, противодействия и неоднородности атмосферы соответственно.

Неизвестные функции представляются в виде

$$u_R = \lambda u, \quad u_\theta = \lambda v, \quad \rho = G/\lambda^2$$

с последующей заменой переменной

$$\lambda = \exp(-\varepsilon s), \quad \varepsilon = \gamma - 1,$$

где  $u, v, G$  – новые неизвестные функции.

Следует отметить, что параметр  $\alpha$  входит в уравнения системы с множителем  $t^{8/5}$ ,  $\beta$  – с множителем  $t^{6/5}$ ,  $\mu$  – с множителем  $t^{2/5}$ . Поэтому при малых значениях времени влиянием первых двух параметров можно пренебречь. При малых значениях времени величина  $\mu' = \mu t^{2/5}$  будет малой, следовательно, можно разложить решение по этому параметру, считая  $\mu = 1$ .

Искомые функции представляются в виде  $G = N + \mu' \Delta G, P = K + \mu' \Delta P$  и т.д., где  $G = N(s), P = K(s), u = T(s)$  – решение соответствующей системы при  $t \rightarrow 0$ . Далее разложим решение по параметру  $\mu'$  с учетом приращения искомых функций в виде

$$\begin{aligned} \Delta P &= \Delta P(s) K(s) t^{2/5} \sin \theta, \\ \Delta G &= \Delta G(s) N(s) t^{2/5} \sin \theta, \\ \Delta u &= \varepsilon \Delta u(s) L(s) t^{2/5} \sin \theta, \\ \Delta v &= \varepsilon \Delta v(s) L(s) t^{2/5} \cos \theta, \\ \Delta F &= \varepsilon \Delta \tilde{F} t^{2/5} \sin \theta, \quad \Delta c = \varepsilon \Delta \tilde{c} t^{2/5} \sin \theta, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta \tilde{F}$  и  $\Delta \tilde{c}$  – константы, а  $L(s)$  определяется соотношением  $T = 1 - \frac{\varepsilon}{2}(L - 1)$ .

При  $\varepsilon \rightarrow 0$  функции  $L, N, K$  стремятся к следующим значениям [2]:

$$\begin{aligned} L &= 2 - \omega, \quad K = \frac{1}{2 - \omega}, \\ N &= \frac{\omega}{(2 - \omega)^2}, \quad \omega = \exp(-3s). \end{aligned} \quad (4)$$

При  $\varepsilon \rightarrow 0$ , используя явные выражения для функций (4), систему можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{(2 - \omega)}{2} \frac{d\Delta G}{ds} + \Delta G - (2 - \omega) \frac{d\Delta u}{ds} + 6\Delta u &= 0, \\ \frac{-3\omega}{(2 - \omega)} \Delta G + \frac{-3\omega}{(2 - \omega)} \Delta P - \frac{d\Delta P}{ds} &= 0, \\ (2 - \omega) \frac{d\Delta v}{ds} + (1 + 3\omega) \Delta \delta v + \Delta P/\omega &= 0, \\ \frac{(2 - \omega)}{2} \left( \frac{d\Delta P}{ds} - \frac{d\Delta G}{ds} \right) + \Delta P - \Delta G - 6\Delta u &= 0. \end{aligned}$$

Условия (3) для этой системы при  $s = 0$  принимают вид

$$\begin{aligned} \Delta u &= -\frac{1}{2} \Delta F, \quad \Delta v = \Delta F, \\ \Delta P &= -3\Delta F - \frac{A}{H}, \quad \Delta G = -9\Delta F - \frac{A}{H}. \end{aligned}$$

Решение системы выпишем только для приращений компонент скорости:

$$\begin{aligned} \Delta u &= \frac{3 - \omega^{-1}}{6(2\omega^{-1} - 1)} \left[ -\frac{5}{2} \frac{A}{H} \omega^{-1} + \frac{15}{4} \frac{A}{H} s - \right. \\ &\quad \left. - \frac{9}{4} \frac{A}{H} \int_0^s \frac{dt}{(2\sigma - 1)^{1/3}} + \frac{3}{2} \frac{A}{H} - 3\Delta F \right] + \\ &\quad + \frac{5}{8} \frac{A}{H} (2\omega^{-1} - 1) + \frac{5}{8} \frac{A}{H} \frac{1}{(2\omega^{-1} - 1)^{1/3}} - \\ &\quad - \frac{5}{6} \frac{A}{H} (2\omega^{-1} - 1), \quad \Delta v = \frac{1}{(2\omega^{-1} - 1)^{1/6} (2 - \omega)} \times \\ &\quad \times \left[ \Delta F - \int_0^s \frac{(2\sigma - 1)}{(2\sigma - 1)^{5/6}} \sigma^2 \Delta P(t) dt \right], \end{aligned}$$

где  $\sigma = \exp(3t)$ .

При наличии осевой симметрии в сферической системе координат ротор поля скоростей вычисляется так

$$\text{rot } \mathbf{u} = \frac{1}{R} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{\partial u_\theta}{\partial R} - \frac{u_\theta}{R}.$$

С учетом замен (1), (3) и  $s_0 = At^{2/5}$  имеем

$$\text{rot } \mathbf{u} = \frac{4}{5} \frac{1}{\gamma + 1} \frac{1}{t} \left( \frac{\partial \bar{u}_r}{\partial \theta} - \lambda \frac{\partial \bar{u}_\theta}{\partial \lambda} - 2\bar{u}_\theta \right).$$

Так как  $\lambda = \exp(-\varepsilon s)$ , то

$$\text{rot } \mathbf{u} = \frac{4}{5} \frac{1}{\gamma + 1} \frac{1}{t} \left( \frac{\partial \bar{u}_r}{\partial \theta} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{u}_\theta}{\partial s} - 2\bar{u}_\theta \right).$$

Для сферически симметричной составляющей скорости ротор равен нулю, поэтому

$$\text{rot } \mathbf{u} = \frac{4}{5} \frac{1}{\gamma + 1} \frac{1}{t} \left( \frac{\partial \Delta u}{\partial \theta} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \Delta v}{\partial s} - 2\Delta v \right).$$

В силу представления (3) ротор поля скоростей  $\text{rot } \mathbf{u}$  может быть представлен в виде

$$\text{rot } \mathbf{u} = \frac{4}{5} \frac{1}{\gamma + 1} \frac{1}{t^{3/5}} \cos \theta M,$$

где  $M = \varepsilon L (\Delta u - 2\Delta v) + \frac{d(L\Delta v)}{ds}$ . При  $\varepsilon \rightarrow 0$  имеем  $M = \frac{d(L\Delta v)}{ds}$ . Следовательно, значение ротора вектора скорости за фронтом УВ отлично от нуля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численным моделированием установлен факт формирования вихревых структур во внутреннем сферическом слое газа, прилегающем к фронту УВ, для малых времен [2]. Аналитически доказано, что уже на начальной стадии сильного точечного взрыва неоднородность атмосферы приводит к возникновению вихревых структур в сферическом слое газа у фронта УВ, и тем самым подтверждены результаты проведенного численного эксперимента.

Работа В.А. Андрущенко, И.В. Мурашкина выполнена в рамках госзадания Института автоматизации проектирования РАН, работа В.А. Головешкина выполнена в рамках госзадания Института прикладной механики РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыранова Н.Г., Андрущенко В.А. Моделирование движения и разрушения болидов в атмосфере Земли // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 328.
2. Андрущенко В.А., Ступицкий Е.Л., Моисеева Д.С., Моторин А.А., Мурашкин И.В. Исследования и математическое моделирование явлений, связанных с развитием и воздействием взрывов. М.: Изд-во РАН, 2020. 192 с.
3. Шевелев Ю.Д., Андрущенко В.А., Мурашкин И.В. Численное решение задач теории точечного взрыва в переменных Лагранжа. Некоторые новые результаты // Матем. моделир. 2011. Т. 23. № 9. С. 135.
4. Седов Л.И. Методы подобия и размерностей в механике. М.: Наука, 1977. 438 с.

УДК 620.93

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ АЛЮМОВОДОДНОГО ГЕНЕРАТОРА ВОДОРОДА

© 2022 г. А. З. Жук\*, Е. И. Школьников, А. В. Долженко

ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: 666zhuk@ihed.ras.ru

Поступило в редакцию 04.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принято к публикации 07.06.2022 г.

В работе представлена принципиально новая конструкция генератора водорода. Выделение водорода происходит в ходе реакции активированного алюминия и воды. В качестве активирующих добавок использовались висмут, олово и окись кальция. Генератор водорода обеспечивает протекание реакции окисления Al при температуре 100–350°C и давлении около 4 атм. Достигнута средняя скорость выделения водорода 30 мл/(с г) при выходе водорода 95–99% от теоретически возможного значения. В режиме непрерывной генерации средняя производительность генератора водорода составила ~1.5 кВт (140 мл H<sub>2</sub>/с).

DOI: 10.31857/S0040364422040111

### ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей дальнейшего развития водородной энергетики является создание технологии безопасного хранения и транспортировки водорода. Эта задача решается, если водород производится “на месте, по требованию”. Произвести водород “на месте, по требованию” можно методом электролитического или химического восстановления из воды. Для электролиза необходима электроэнергия и дистиллированная вода. Для производства водорода методом химического восстановления можно использовать техническую воду. При этом внешний источник электроэнергии не нужен.

Хорошо известно, что весьма эффективным агентом для химического восстановления водорода из воды является алюминий [1, 2]. Для того чтобы обеспечить приемлемую скорость реакции восстановления воды с помощью Al, в зоне реакции необходимо поддерживать температуру 300–350°C и давление 120–160 атм [2, 3]. Основным достоинством установок гидротермального окисления алюминия (ГТОА) является возможность использования вторичного алюминия и алюминиевых сплавов различного химического состава. Использование реакторов ГТОА, работающих при высоких давлениях и температурах, наиболее целесообразно при создании установок относительно большой мощности: более 1 МВт по водороду [4].

В то же время остается нерешенной проблема создания конкурентоспособных генераторов водорода, работающих при умеренных температурах и давлениях, например, для питания топлив-

ных элементов с мощностью 0.1–10 кВт. Подобные источники электроэнергии могут быть весьма востребованы в стационарной мини-энергетике, а также на водном транспорте для маломерных судов, в том числе для необитаемых подводных аппаратов.

Проблема состоит в том, что при невысоких температурах обычные алюминиевые материалы реагируют с водой крайне медленно. В этом случае для получения высокой скорости выделения водорода и приемлемой глубины реакции окисления могут использоваться водные растворы коррозионно-активных щелочей или гидрогенирующие композиции (алюминий, активированный различными химическими добавками) [5–7]. В последнем случае существенное значение приобретает проблема оптимального выбора активирующих веществ.

Известно значительное количество работ, посвященных синтезу и исследованию гидрогенирующих композиций (ГК) на основе алюминия, активированного различными комбинациями таких металлов, как Ga, In, Sn, Mg, Li, Bi, Fe. В ряде случаев в состав активаторов включают добавки солей и окислов NaCl, CaO и др. [8–12]. В подавляющем большинстве случаев исследование процесса окисления данных композиций проводилось при начальной температуре реакционной воды 20–40°C. Продуктами реакции обычно являлись смеси байерита, гиббсита и бемита. При увеличении начальной температуры реакции (начальной температуры реакционной воды) доля бемита существенно возрастала.

Если не рассматривать дорогостоящие Ga и In, наиболее эффективными оказались активирующие составы на основе висмута [12, 13].

Авторы [12] использовали ГК Al–Bi–Zn–NaCl. Наилучший результат получен для композиции Al с 10 мас. % Bi и 5 мас. % NaCl. При температуре 40°C выход по водороду составил 85%. Оценка скорости выделения водорода дает значение около 18 мл/(г с). Полученные позднее результаты работы [13] подтвердили эффективность активатора на основе висмута. Наилучшие результаты получены для ГК Al с 5% Bi и 5% Sn. Выход по водороду достигал 99%. Эксперимент проводился в диапазоне температур 8–55°C. С ростом температуры скорость выделения водорода росла и при температуре 55°C достигла 20 мл/(г с).

Несмотря на положительные результаты [13], проблема увеличения скорости реакции выше 20 мл/(г с) при сниженном содержании висмута остается открытой. Анализ полученных ранее результатов позволяет предположить, что данная задача может быть решена путем повышения температуры в зоне реакции. Известно [14], что в сухом паре окисление алюминия протекает менее активно, нежели в воде или во влажном паре. Повышение температуры реакции выше 100°C должно сопровождаться соответствующим повышением давления.

Целью работы являлась разработка алюмоводного генератора водорода для окисления Al во влажном паре при температурах выше 100°C, а также разработка гидрогенирующей композиции с пониженным содержанием висмута, обеспечивающей скорость выделения водорода более 20 мл/(г с) и выход по водороду не менее 95%.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Гидрогенирующая композиция изготавливалась методом механохимической активации алюминиевого порошка марки ПА-1 (ГОСТ 6058-73) чистотой 99%. Средний размер частиц порошка составлял около 60 мкм. Основные примеси: 0.35 мас. % Fe, 0.4 Si, 0.02 Cu.

В качестве активирующих добавок использовались висмут – 3.3 мас. % и олово – 1.4 мас. %. Механохимическая активация алюминия производилась в атмосфере аргона в вибрационной мельнице СВМ-3Н. Температура активации поддерживалась в интервале 30–60°C. Время активации составляло 3 ч. Полученный порошок просеивался через сито с размером ячейки 0.63 мм. После активации в состав добавлялось до 5% окиси кальция.

Для тестирования химической активности ГК определялись глубина реакции окисления алюминия и скорость выделения водорода при атмосферном давлении в диапазоне температур 60–88°C. Реакция проводилась в круглодонной

колбе с тремя горловинами, помещенной в термостат и герметично соединенной через барботер с емкостью, заполненной водой. Навеска активированного алюминия массой 1 г засыпалась в колбу со 100 мл дистиллированной воды. Образующийся в колбе водород, проходя через барботер, охлаждался до температуры окружающей среды. Объем водорода определялся путем взвешивания вытесненной им воды. Глубина реакции окисления и скорость выхода водорода росли с увеличением температуры и при 88°C достигали 95% и 24 мл/(г с) соответственно.

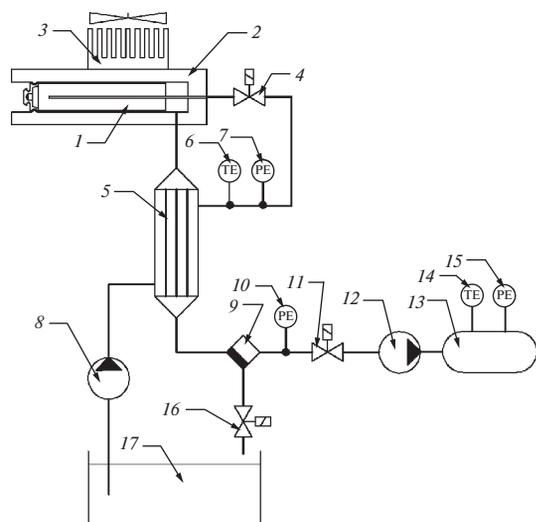
Микроструктура ГК и продуктов реакции гидрогенирующей композиции исследовалась методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр SmartLab SE Rigaku). Использовалось излучение CuK $\alpha$ .

Алюмоводный генератор водорода (АГВ) включает два основных элемента: набор капсул с гидрогенирующей композицией и реакторный блок. Капсулы используются для хранения и транспортировки энергоносителя, а также для возврата продуктов реакции на алюминиевый завод для регенерации. Реакция получения водорода происходит после подачи капсулы в реактор и поступления в нее воды.

Корпус капсулы представляет собой полый цилиндр длиной 120 мм с внешним диаметром 25 мм и толщиной стенки 0.5 мм. Капсула имеет профилированное дно (в сечении “грибок”) для зацепления с механизмом подачи/извлечения капсул. В противоположном дну торец капсулы вмонтированы фильтр и полая игла с торцевым и боковыми отверстиями. Игла служит для распределения воды в объеме ГК. При загрузке капсулы в реактор игла соединялась с водяной магистралью реактора.

Назначение реакторного блока – предварительный подогрев реакционной воды, рециркуляция воды и рекуперация выделяющейся теплоты реакции окисления алюминия, а также сепарация пароводородной смеси. АГВ снабжен механизмом подачи и извлечения капсул, а также системой управления и контроля. АГВ функционирует в полностью автоматическом режиме. Параметры работы реактора записываются на внешнем носителе. Принципиальная схема генератора водорода показана на рис. 1.

Показания датчиков давления, температуры и расхода воды, записанные в ходе эксперимента с единичной капсулой, представлены на рис. 2. Кривая 1 показывает изменения давления в капсуле и в водородной магистрали реактора. После впрыска воды в капсулу начинаются реакция окисления алюминия и образование пароводородной смеси. Давление пароводородной смеси возрастает до предварительно заданного уровня – 4 атм. После достижения заданного давления клапан 11 открывается и водород сбрасывается в ресивер 13.



**Рис. 1.** Принципиальная схема реактора: 1 – капсула; 2 – реактор; 3 – радиатор; 4 – клапан впуска воды; 5 – теплообменник; 6, 7 – датчики температуры и давления воды; 8 – питательный насос высокого давления для воды; 9 – конденсатор-сепаратор; 10 – датчик давления водорода в водородной системе; 11 – клапан сброса; 12 – микрокомпрессор; 13 – ресивер; 14, 15 – датчики температуры и давления водорода в ресивере; 16 – поплавковый клапан сброса конденсата; 17 – емкость для воды (подпитывается из внешнего источника).

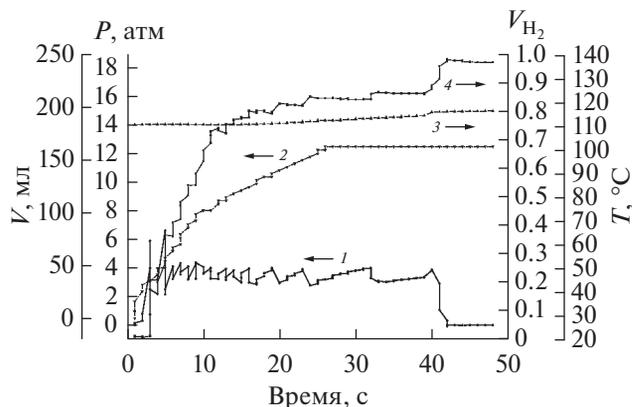
Кривая 2 показывает зависимость от времени количества поданной в реактор воды. Между впрысками воды необходимо выдерживать небольшие паузы. Без достаточных пауз реагирующая смесь не успевает разогреться, и реакция при добавлении новой порции воды может замедлиться. Кривая 3 отражает изменение температуры впрыскиваемой в капсулу воды.

Перед экспериментом вода разогревалась в теплообменнике 5 (рис. 1) до 90–120°C. После начала реакции нагрев отключался, и температура воды поддерживалась за счет тепла, отдаваемого пароводородной смесью. Небольшой рост температуры воды в ходе эксперимента (кривая 3, рис. 2) вызван разогревом воды в теплообменнике 5. После завершения подачи воды водород, оставшийся в водородной магистрали и в капсуле, перекачивался в ресивер с помощью микрокомпрессора 12 (рис. 1). Процессу откачки водорода из капсулы и водородной магистрали соответствуют участки кривых 1 и 4 (рис. 2) между сороковой и сорок второй секундами эксперимента.

Выход водорода (кривая 4, рис. 2) рассчитывался по температуре и давлению в ресивере известного объема.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Суммарный выход водорода в разных экспериментах колебался в диапазоне 95–99%, а ско-



**Рис. 2.** Показания датчиков давления, температуры и расходомера, записанные в ходе эксперимента с единичной капсулой: 1 – давление в реакторе, 2 – количество поданной в реактор воды, 3 – температура подаваемой в капсулу воды, 4 – выход водорода в долях от теоретического значения.

рость выделения составляла около 30 мл/(с г). Это соответствует производительности генератора 176 мл H<sub>2</sub>/с или 1.9 кВт.

В режиме последовательной подачи капсул (непрерывный режим работы) требуется около 10 с для перезарядки генератора. В этом случае время единичного цикла (установка капсулы, генерация водорода, извлечение отработавшей капсулы) составило 50 с. В непрерывном режиме производительность АГВ составила около 140 мл H<sub>2</sub>/с, или 1.5 кВт.

На рис. 3 показан рентгеновский спектр продуктов реакции окисления ГК. Основной фазой окисленного образца ГК является бемит, находящийся в мелкодисперсном состоянии. Средний



**Рис. 3.** Рентгеновский спектр продуктов окисления гидрогенерирующей композиции: 1 – Al, 2 – Bi, 3 – Sn, 4 – CaCO<sub>3</sub>, 5 – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 – AlOOH.

размер областей когерентного рассеяния (ОКР) бемита составлял 2.5 нм. Средний размер ОКР остальных фаз был не менее 100 нм. Содержание бемита в материале образца составляло около 89%. Содержание остальных компонентов смеси оценивается следующими величинами: карбонат кальция – 7%, алюминий – 2.5%, висмут – 1%, олово – 0.5%. В некоторых образцах содержание непрореагировавшего алюминия достигало 4%. Также в некоторых образцах детектировалось небольшое (~0.3%) количество гидрата  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и следы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Приведенные выше оценки количества непрореагировавшего алюминия позволяют заключить, что результаты рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с результатами непосредственных измерений выхода водорода: свыше 95% от максимально возможного теоретического значения.

В работах [15, 16] показано, что при повышенном давлении и температурах до 100–150°C продуктом реакции окисления алюминия в воде является гидрат, при температурах 100–350°C – бемит. Дальнейшее повышение температуры приводит к формированию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Наличие в продуктах окисления следов оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и гидрата  $\text{Al}(\text{OH})_3$  свидетельствует о том, что в разных микрообъемах образцов реакция окисления алюминия протекала при разных температурах. Относительный избыток воды обеспечивает более интенсивный отвод тепла из зоны реакции в окружающую воду. Температура в зоне реакции может оказаться ниже 100–150°C, что приводит к образованию гидрата. Недостаток воды обуславливает слабый отвод тепла из зоны реакции, локальный перегрев выше 350°C и формирование небольшого количества оксида алюминия.

Значительный разброс температур в различных объемах капсулы, вероятно, связан с неравномерным распределением воды в объеме гидрогенирующей композиции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен демонстрационный образец алюмоводного генератора водорода, обеспечивающего производство водорода “на месте, по требованию”. Выделение водорода происходит в ходе реакции гидрогенирующей композиции с водой. Гидрогенирующая композиция получена методом механохимической активации алюминия с добавками висмута, олова и иногда оксиды кальция (3.3 мас. % Вi, 1.4 Sn и до 5 мас. % кальция). Реакция окисления алюминия проходила при давлении около 4 атм в диапазоне температур 100–350°C. При этих температурах гидрогенирующая композиция обеспечивала выход водорода 95–99% при скорости более 30 мл  $\text{H}_2/(\text{с г})$ . Произ-

водительность генератора водорода составила около 140 мл  $\text{H}_2/(\text{с г})$  (1.5 кВт).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S.* Aluminum as Energy Carrier: Feasibility Analysis and Current Technologies Overview // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2011. V. 15. P. 4611.
2. *Bergthorson J.M., Yavor Y., Palecka J.* Metal-water Combustion for Clean Propulsion and Power Generation // *Appl. Energy.* 2017. V. 186. P. 13.
3. *Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Bersh A.V.* An Experimental Aluminum-fueled Power Plant // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 8828.
4. *Власкин М.С., Жук А.З., Мирошниченко В.И., Шейндлин А.Е.* Схемы перспективных теплосиловых установок алюмоводной энергетики // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 5. С. 805.
5. *Shkolnikov E., Vlaskin M., Iljukhin A.* 2 W Power Source Based on Air-hydrogen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells and Water-aluminum Hydrogen Micro-generator // *J. Power Sources.* 2008. V. 185. P. 967.
6. *Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Choi G.* Liquid Phase Enabled Reaction of Al–Ga and Al–Ga–In–Sn Alloys with Water // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. P. 5271.
7. *Fan M.Q., Mei D.S., Chen D.* Portable Hydrogen Generation from Activated Al–Li–Bi Alloys in Water // *Renewable Energy.* 2011. V. 36. P. 3061.
8. *Preez S.P., Bessarabov D.G.* Hydrogen Generation by the Hydrolysis of Mechanochemically Activated Aluminum-Tin Indium Composites in Pure Water // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 21398.
9. *Gai W.Z., Zhang X., Sun K.* Hydrogen Generation from Al–Water Reaction Promoted by M–B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (M = Co, Ni) Catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 24377.
10. *Yu Y., Wang S., Wang X.* Semisolid Al–Ga Composites Fabricated at Room Temperature for Hydrogen Generation // *RSC Advances.* 2020. V. 10. P. 10076.
11. *Guan X., Zhou Z., Luo P.* Hydrogen Generation from the Reaction of Al-based Composites Activated by Low-melting-point Metals/Oxides/Salts with Water // *Energy.* 2019. V. 188. P. 116107.
12. *Fan M., Sun L., Xu F.* Experiment Assessment of Hydrogen Production from Activated Aluminum Alloys in Portable Generator for Fuel Cell Applications // *Energy.* 2010. V. 35. P. 2922.
13. *Preez S.P., Bessarabov D.G.* The Effects of Bismuth and Tin on the Mechanochemical Processing of Aluminum-based Composites for Hydrogen Generation Purposes // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 21896.
14. *Vlaskin M.S., Valyano G.E., Zhuk A.Z.* Oxidation of Coarse Aluminum in Pressured Water Steam for Energy Applications // *Int. J. Energy Res.* 2020. V. 44. P. 8689.
15. *Laubengayer A.W., Weisz R.S.* A Hydrothermal Study of Equilibria in the System Alumina–Water // *J. Amer. Chem. Soc.* 1943. V. 65. P. 247.
16. *Kennedy G.C.* Phase Relations in the System of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–H}_2\text{O}$  at High Temperatures and Pressures // *Amer. J. Sci.* 1959. V. 257. P. 563.